

CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT ET A L'AMELIORATION DES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF (DGT)

**EVALUATION DES PERFORMANCES DE "NOUVEAUX" DGT DEVELOPPES POUR
DIFFERENTS TYPES DE CONTAMINANTS "D'INTERET" DANS LE CADRE DE
PROBLEMATIQUES EMERGENTES**

**J-L. Gonzalez, F. Chavanon, F. Marco-Mirallés, B. Thomas,
T. Sireau, P. Le Monier**

Avril 2025

Rapport 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, au titre de l'action FG2.1c " Evaluation des performances des outils innovants", sous-action : *R&D in situ- Validation de nouveaux DGT en milieu marin.*

Auteur (s) :

Jean-Louis Gonzalez
Ifremer
gonzalez@ifremer.fr

Fabienne Chavanon
Ifremer
Fabienne.Chavanon@ifremer.fr

Françoise Marco-Mirallés
Ifremer
Françoise.Marco.Miralles@ifremer.fr

Bastien Thomas
Ifremer
Bastien.Thomas@ifremer.fr

Teddy Sireau
Ifremer
Teddy.Sireau@ifremer.fr

Pauline Le Monier
Ifremer
Pauline.Le.Monier@ifremer.fr

Vérification du document :

Aymeric Dabrin
INRAE
aymeric.dabrin@inrae.fr

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

Les correspondants

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

Etablissement : Audrey Bruneau, Ifremer, Audrey.Bruneau@ifremer.fr

Référence du document : Gonzalez J-L., Chavanon F., Marco-Mirallés F., Thomas B., Sireau T., Le Monier P. - Evaluation des performances de "nouveaux" DGT développés pour différents types de contaminants "d'intérêt" dans le cadre de problématiques émergentes - Rapport final AQUAREF 2025 - 44 p.

Droits d'usage :	Accès public
Couverture géographique :	International
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

1. INTRODUCTION.....	5
2. METHODOLOGIE.....	6
2.1 DGT testés.....	6
2.2 Tests réalisés.....	7
2.3 Traitement des DGT après exposition et avant analyse	8
2.4 Elutions et analyses	9
2.4.1 Analyse des DGT par ICPMS.....	9
2.4.2. Analyses du mercure	10
2.5 Calcul des concentrations.....	11
3. RESULTATS ET DISCUSSION	12
3.1 Blancs	12
3.2. Mercure.....	17
3.3. Chrome	24
3.4. Titane	27
3.5. Terres rares	29
3.6. Arsenic	32
3.7. Indium	34
4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	35
5. REFERENCES	39

RESUME

L'intérêt des techniques d'échantillonnage passif (POCIS, DGT...) pour obtenir des mesures de concentrations intégrées dans le temps de nombreux contaminants dans divers environnements aquatiques a été démontrée par de nombreux travaux. Mais ces techniques ne sont pas adaptées à l'échantillonnage et l'analyse de toutes les familles de contaminants (du fait de phases réceptrices non spécifiques) et de limites liées aux conditions d'utilisation.

Dans le cadre de cette action nous nous sommes intéressés particulièrement aux possibilités offertes par la technique DGT pour la mesure en milieu marin de contaminants dont certaines formes (spéciation) sont toxiques, ou associés à de nouvelles problématiques environnementales (nouvelles technologies, énergies marines renouvelables) et qui ne sont pas analysables grâce aux DGT "classiques" (Chelex-LSNM-NP pour métaux), les plus utilisés et documentés.

Ce projet est une contribution à l'amélioration et au développement des techniques d'échantillonnage passif, notamment en ce qui concerne le milieu marin.

L'objectif est d'évaluer les performances et les possibilités de "nouveaux" DGT (nouveaux gels de diffusion et résines réceptrices) développés pour différents types de contaminants (métaux, métaux de transition, métalloïdes...) d'intérêt et émergents. Les résultats obtenus sont une contribution à l'optimisation du choix des DGT, de techniques d'élution et d'analyse, notamment dans le cas de contaminants émergents.

Mots clés : Echantillonneurs passifs, DGT (Diffusive gradients in thin films), Al, As, Cr, Ti, Hg, TCE (Technology Critical Elements).

1. INTRODUCTION

Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont montré tout l'intérêt des techniques d'échantillonnage intégratif passif, aussi bien dans le domaine de la recherche que celui de la surveillance de la contamination chimique de l'environnement (Davison W. and Zhang H., 1994; 2001; Alvarez *et al.*, 2004; Vrana *et al.*, 2005; Allan *et al.*, 2006; Gourlay C. et Gonzalez J-L., 2010; Mazzella *et al.*, 2011; Lohman *et al.*, 2012; Dabrin *et al.*, 2016).

.a plupart de ces techniques (POCIS: Polar Organic Chemical Integrative Sampler; DGT: Diffusive gradients in thin films) permettent d'acquérir des mesures de concentrations intégrées dans le temps de nombreux contaminants dans divers environnements aquatiques (océans, eaux littorales, eaux de transitions et rivières). Mais ces outils ne sont pas adaptés à toutes les familles de contaminants en raison de phases réceptrices non spécifiques et de certaines limites liées aux conditions et/ou modes d'utilisation.

De nouveaux types de DGT ont été développés ces dernières années par la société DGTResearch. Les différences entre les gels de diffusion, les résines et les modes d'élution permettent potentiellement d'utiliser aussi cette technique pour de nombreux éléments potentiellement émergents (présence dans l'environnement mise en évidence récemment et/ou contaminants associées à des problématiques émergentes). A l'heure actuelle, il y a assez peu d'études et résultats sur leurs performances et limites, notamment pour le milieu marin.

L'objectif de l'action qui a été menée au cours des années 2022 à 2024 a été de contribuer à l'évaluation des performances et à la validation, en milieu marin, de différents types de DGT qui sont disponibles sur le marché.

Il est à noter que toutes les sorties à la mer nécessaires à cette action ont été réalisées dans le cadre d'autres projets afin de minimiser les coûts qui n'auraient pas pu être supportés par rapport au budget alloué (réduit par rapport au dimensionnement initialement proposé), ce qui a limité les déploiements et expérimentations prévues. Ainsi, le planning des opérations prévues a dû être adapté à celui d'autres projets et aux contraintes liées aux répercussions des reports et annulations de campagnes par rapport au planning initial. Cette contrainte a aussi entraîné un plan d'échantillonnage hétérogène, avec des types de DGT qui n'ont pas pu être testés sur tous les sites, limitant ainsi le nombre de données.

Dans le cadre de cette action nous nous sommes intéressés particulièrement aux possibilités offertes par la technique DGT pour la mesure en milieu marin de contaminants dont certaines formes (spéciation) sont toxiques, ou associés à de nouvelles problématiques environnementales (nouvelles technologies, énergies marines renouvelables) et qui ne sont pas analysables grâce aux DGT "classiques" (Chelex-LSNM-NP pour métaux), les plus utilisés et documentés :

- le **mercure**, qui fait partie avec Cd, Ni et Pb des métaux figurant dans la liste des substances prioritaires de la DCE. La nouvelle "géométrie" proposée pour mesurer Hg (DGTResearch) pourrait permettre d'évaluer la spéciation de cet élément et de mesurer les concentrations d'une des formes les plus toxiques du mercure, le méthylmercure (MeHg);
- les éléments identifiés comme des métaux critiques pour les nouvelles technologies (TCE: Technology Critical Elements), comme des éléments du groupe des **terres rares**

(TR : Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Y, Yb). Ils sont considérés comme critiques en raison de leurs utilisations croissantes dans divers secteurs technologiques de pointe (du fait de leurs propriétés physico-chimique) et en raison de leur disponibilité mondiale (Nassar, *et al.*, 2015; Gantois *et al.*, 2023);

- l'aluminium, l'indium et le titane potentiellement liés à l'impact des EMR (Energies Marines Renouvelables), anodes sacrificielles...;

- la spéciation de l'arsenic et de sa forme réduite (AsIII) et oxydée (AsV), cette dernière étant la forme dominante en milieu marin, et qui fait suite à la problématique récente apparue aux Antilles liée à l'impact environnemental de l'échouage des sargasses (Civallero *et al.*, 2021);

- la spéciation du chrome (Cr(III) fait partie des éléments essentiels dans la nutrition animale et humaine, mais la forme oxydée Cr(VI), dominante en milieu marin, est toxique). La connaissance du comportement du chrome en milieu naturel reste fragmentaire, et les concentrations en chrome dissous, assez bien décrites à l'échelle mondiale, restent à peu près inconnues dans les zones littorales et les estuaires, régions pourtant les plus exposées à une éventuelle contamination.

2. METHODOLOGIE

2.1 DGT TESTES

Les différentes "configurations" de DGT ont été surtout testées sur le terrain, mais quelques essais ont été réalisées en conditions expérimentales contrôlées (notamment pour Hg). Une part importante du travail a été consacrée au choix des méthodes d'élution (et/ou d'analyse en ce qui concerne Hg: mesure directe par voie "solide" ou par voie "humide" après une phase d'extraction/concentration). Du fait de leur très large utilisation et validation, depuis plus de 20 ans (Wei *et al.*, 2022), les DGT de type LSNM-NP (résine Chelex-100) ont été utilisés comme outil de référence pour évaluer les capacités de ces nouvelles configurations de DGT pour les mêmes éléments. Tous les DGT utilisées ont été fournis prêts à l'emploi par DGTResearch.

Les différents DGT testés sont présentés dans le [tableau 1](#).

Tableau 1 : DGT® utilisés dans cette étude (Source : dgtresearch.com).

	Possibilités de mesure	Membrane	Gel diffusif	Résine
DGT LSNM-NP pour métaux (A)	Plus de 30 métaux dont Al, Ca, Cd, Co, Cr(III), Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn + U, TR (terres rares)...	PES (polyethersulfone)	APA de 0,8 mm (polyacrylamide réticulé à l'agarose)	Chelex-100 (iminodiacetate)
DGT LSNT-NP pour P, les métaux (B) oxyanions et le glyphosate	P(V) et As(III), As(V), Mo(VI), Sb(V), Se?, V(V), W(VI), glyphosate	PES	APA de 0,8 mm	Oxyde de titane (Metsorb)
DGT LSNX-NP pour métaux (A et B) et P	P(V), Ca, 40 métaux dont et Al, Cd, Co, Cr(III), Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, As(III), As(V) + U, Mo(VI), Sb(V), Se?, V(V), TR et glyphosate	PES	APA de 0,8 mm	Mélange de Chelex-100 et d'oxyde de titane (Metsorb)
DGT LSNB-AP	Hg ²⁺ , méthylmercure et As(III).	PES	Agarose de 0,8 mm	Gel de silice fonctionnalisé 3-mercaptopropyl
DGT LSNE-NP	Cr (VI) en présence de Cr (III).	PES	APA de 0,8 mm	Résine fonctionnalisée de N-méthyl-D-glucamine (DMDG)
DGT LSNP-NP	P (V) et As, S, Se, V, W sous forme d'oxyanions.	PES	APA de 0,8 mm	Fe ₂ O ₃ .xH ₂ O (Ferrihydrite)

2.2 TESTS REALISES

Hg : Pour cet élément, les résultats obtenus sur les DGT de type DGT LSNB-AP, avec des techniques analytiques différentes ont été comparés (Tab. 2). Il y a eu aussi des comparaisons DGT avec des mesures ponctuelles de Hg "dissous" et des suivis de Hg mesurés par DGT dans différents sites.

Des données ont aussi été obtenues en conditions expérimentales contrôlées (Fig. 1). Les bidons de prélèvement (d'une dizaine de litres), qui ont servi aussi à l'expérimentation), ont été conditionnés "métaux traces" (lavage, remplissage EMQ+HNO₃ 10%, rinçage EMQ). Les prélèvements ont été effectués manuellement. Les échantillonnages d'eau des bidons pour filtration et analyse Hg "dissous" ont été réalisés après avoir introduit les DGT dans les bidons.

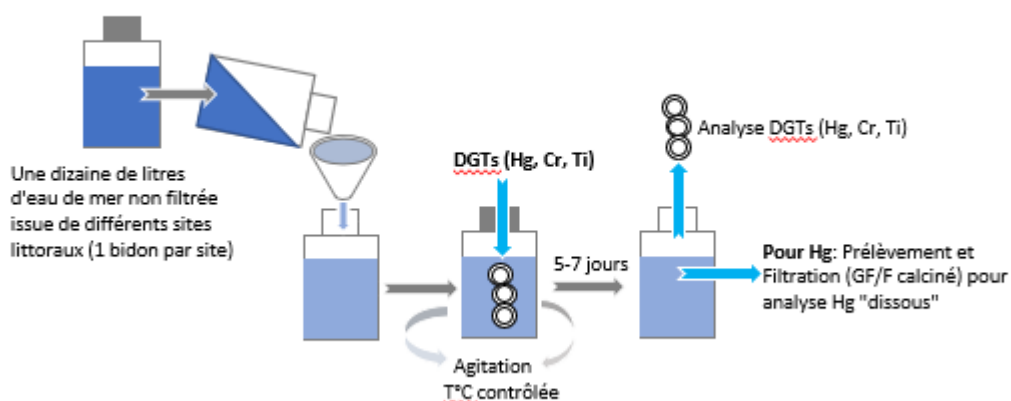


Figure 1 : Schéma de l'expérimentation (dans le cas de Hg, comparaison des données DGT Hg et Hg "dissous" . Mesures obtenues à partir de prélèvements issus de différents environnements littoraux : Rade de Toulon, débouchés d'estuaires de la côte atlantique, zones portuaires (Atlantique et Méditerranée), mer celtique) et 3 répliques d'eau de mer filtrée à 0.2µm et autoclavée.

Al, Ti, Terres rares, In : Deux types de résines permettant d'analyser ces éléments (Tab. 2) ont été comparés, dans différents environnements littoraux. Pour l'indium, très peu de résultats ont pu être acquis. Pour Ti des données expérimentales ont été obtenues (Fig. 1).

As et Cr : La spéciation de ces 2 éléments a été abordée en utilisant 2 types de résines (Tab. 2) dans des environnements différents. Pour Cr des données expérimentales ont été obtenues (Fig. 1).

Tableau 2 : DGT utilisés, élution et analyse (*CV-AFS: spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide «Cold vapour atomic fluorescence spectroscopy» ; **CV-AAS AMA: spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide «Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry»).

	Eléments mesurés	Elution	Analyse	Références
DGT LSNM-NP pour métaux (A) Chelex-100	Al, Cd, Co, Cr(III) , Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Ti, In, TR (terres rares)...	HNO ₃ 1M agitation 24H minimum	ICPMS	Zhang and Davison, 1995; Deville et al, 2017
DGT LSNT-NP pour P, les métaux (B) oxyanions et le glyphosate Oxyde de titane (Metsorb)	As(III) + As(V)	Rinçage eau ultra-pure NaOH 1M agitation 24H minimum	ICPMS	Bennet et al, 2010; Panther et al, 2013.
DGT LSNX-NP pour métaux (A et B) et P Chelex-100 et d'oxyde de titane (Metsorb)	Métaux dont Al, Cd, Co, Cr(III), Cr(VI) ? Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, As(III)+As(V) + U, TR	HNO ₃ 1M agitation 24H Rinçage eau ultra-pure NaOH 1M agitation 24H Mélange des 2 éluats	ICPMS	Panther et al, 2014.
DGT LSNB-AP gel de silice fonctionnalisé 3-mercaptopropyl	Hg²⁺, méthylmercure	Sans élution	*CV-AFS **CV-AAS AMA	Gao et al, 2011; 2014 Fernández-Gómez et al, 2011a ;b
	As(III)	Rinçage eau ultra-pure KIO ₃ 0.01M dans HNO ₃ 1M agitation 24H minimum	ICPMS	Bennet et al, 2011
DGT LSNE-NP N-methyl-D-glucamine (DMDG)	Cr (VI) en présence de Cr (III).	HNO ₃ 1M agitation 24H minimum	ICPMS	Pan et al, 2015.
DGT LSNP-NP Fe ₂ O ₃ .xH ₂ O (Ferrihydrite)	As(III) + As(V) Ti	Rinçage eau ultra-pure HCL 1M agitation 24H minimum	ICPMS	Luo et al, 2010; Price et al, 2013

Le **tableau 3** présente les types de tests réalisés.

Tableau 3 : Récapitulatif des tests réalisés.

	Mesures <i>in situ</i> dans différents environnements	Mesures en milieu contrôlé
Al, TR (terres rares)...	Comparaison des résultats obtenus avec DGT LSNM-NP (Chelex-100) et DGT LSNX-NP (Chelex-100/TiO ₂)	
Al	Comparaison des résultats obtenus avec DGT LSNM-NP (Chelex-100) et DGT LSNX-NP (Chelex-100/TiO ₂) avec des résultats "ponctuels" obtenus après filtration à 0.45µm	Comparaison des résultats obtenus avec DGT LSNM-NP (Chelex-100) et DGT LSNX-NP (Chelex-100/TiO ₂) avec des résultats "ponctuels" obtenus après filtration à 0.45µm
As(III), As(V)	Comparaison des résultats obtenus avec DGT LSNT-NP (TiO ₂); DGT LSNB-AP (gel de silice fonctionnalisé 3-mercaptopropyl) et DGT LSNP-NP Fe ₂ O ₃ .xH ₂ O (Ferrihydrite)	
Hg²⁺, méthylmercure	DGT LSNB-AP (gel de silice fonctionnalisé 3-mercaptopropyl). Comparaisons avec des résultats "ponctuels" obtenus après filtration à 0.45µm	DGT LSNB-AP (gel de silice fonctionnalisé 3-mercaptopropyl). Comparaisons avec des résultats "ponctuels" obtenus après filtration à 0.45µm
Cr(VI), Cr(III)	Comparaison des résultats obtenus avec DGT LSNM-NP (Chelex-100: Cr(III)) et DGT LSNE-NP (DMDG:Cr(VI))	
Ti	Comparaison des résultats obtenus avec DGT LSNM-NP (Chelex-100) Mesures de blancs: DGT LSNP-NP Fe ₂ O ₃ .xH ₂ O (Ferrihydrite)	
In	Essais avec DGT LSNM-NP (Chelex-100)	

2.3 TRAITEMENT DES DGT APRES EXPOSITION ET AVANT ANALYSE

Les conditions de stockage, les opérations de mise à l'eau et récupération des DGT et leur traitement en laboratoire (récupération des résines et éluations) ont été réalisées en suivant les procédures permettant d'assurer leur intégrité et de limiter les risques de

contamination (Millan *et al*, 2021; Gonzalez *et al*, 2022; <https://ccem.ifremer.fr/Actualites/Echantillonneurs-passifs>).

Les mouillages ont été adaptés aux conditions hydrodynamiques et d'accessibilité aux sites très divers dans lesquels les DGT ont été testés.

Afin de pouvoir calculer les concentrations des éléments analysés, la température du milieu a été mesurée lors de la pose et lors de la récupération.

Au laboratoire (Centre Ifremer de La Seyne-sur-Mer), sous une hotte à flux laminaire, les DGT sont ouverts et la résine est récupérée avec une pince en plastique et placée dans un tube en polyéthylène de 2 mL.

Les résines sont ensuite éluées en suivant les protocoles recommandés et en utilisant les solutions d'élution ad hoc (Tab. 2).

Dans le cas des DGT "mercure", les résines qui sont analysées par voie "sèche" (pas d'élution) sont aussi conservées "sèches" dans des tubes en polyéthylène pour analyse en CV-AAS ou CV-AFS (respectivement AMA-254 et HYDRA II).

Toutes ces opérations ont été réalisées avec des gants en latex (non poudrés) et tout le matériel utilisé (pinces, tubes, flacons contenant les solutions d'élution, embouts de pipette) a été conditionné qualité "analyse traces" (lavage, décontamination dans HNO₃ 10%, rinçage eau ultra pure).

2.4 ELUTIONS ET ANALYSES

Dans le tableau 2 sont présentés le traitement (type d'élution) des DGT et les techniques analytiques utilisées pour les différents lots de DGT. Il est à noter que pour chaque lot utilisé, des blancs (DGT non immergés) ont été réalisés. La plupart des traitements et analyses ont été effectués en triplicat.

2.4.1 Analyse des DGT par ICPMS

Pour tous les éléments (sauf Hg), les éluats issus des différents types d'élution (Tab. 2) sont analysés par ICPMS.

Une méthode d'analyse spécifique de ce type de matrice a été développée et validée (vérification de la linéarité, domaine de mesure, évaluation des limites de détection et de quantification pour chacun des éléments analysés). Des essais à partir d'un échantillon "moyen", reconstitué à partir de différents éluats, ont été réalisés pour vérifier la reproductibilité.

La méthode d'analyse, ainsi que les différentes étapes de mise en œuvre des DGT, ont aussi été validées via la participation à différents EIL nationaux et européens (Dabrin *et al.*, 2016; Gonzalez *et al*, 2022; Essai d'aptitude DGT en 2024 Ifremer/Aquaref, rapport en cours).

Le dosage des éléments à l'état de trace dans les éluats est basé sur un protocole adapté de la norme NF EN ISO 17294 (dosage par ICPMS des métaux dans les eaux).

Les appareils utilisés sont : ICP-MS ICAP Q (ou TQ) THERMOFISHER.

Les volumes d'élution sont dans la plupart des cas de 2 mL. 1 mL de l'éluat est prélevé et dilué au 1/10ème (eau ultra-pure + 1 mL d'étalon interne).

A chaque série d'analyses, une gamme d'étalonnage est analysée (solution multi-éléments) et la justesse est vérifiée par l'utilisation d'une solution de référence (NIST-1643e).

Pour déterminer la LOQ, pour chaque séquence analytique des QC à différents niveaux de concentration sont effectués et la LOQ est rendue le plus faible possible en fonction du QC le plus faible validé et en tenant compte de la dilution réalisée. Pour tous les éléments analysés la LOQ (en intégrant la dilution) est de 0.1 µg/L (LOD: 0.03 µg/L) pour une dilution de l'éluat au 1/10ème.

Il est à noter que dans le cas de du dosage de l'indium, l'étalon interne utilisé est le rhodium (indium pour les autres éléments).

2.4.2. Analyses du mercure

Les résines DGT ont été analysées par voie "sèche" (sans utilisation de solution d'éluat). Celles issues des expérimentations en milieu contrôlé (comparaison mesures DGT/échantillon "dissous" filtré à 0.45µm) ont été analysées avec un spectrophotomètre d'absorption atomique (AMA-254) et celles utilisées pour les mesures "terrain" avec un spectromètre de fluorescence atomique (HYDRA II, Télédyn).

Ces 2 appareils permettent la mesure semi-automatique du mercure total par génération de Hg⁰ gazeux (Cold Vapor) et analyse après piégeage et détection par absorption atomique ou fluorescence.

Ils fonctionnent sur le même principe : après introduction automatique de la résine DGT contenue dans une cupule en aluminium, une montée de température (sous courant d'oxygène) permet de la sécher et de la minéraliser.

Le mercure entraîné par le courant d'oxygène passe par un four de catalyse en continu ce qui permet la réduction des formes méthylées en Hg sous forme de vapeurs. Ces vapeurs sont piégées et concentrées dans un tube en quartz rempli de sable doré.

Après piégeage, Hg est relargué par chauffage du piège et mesuré par une double cellule à absorption thermostatée (AMA-254) ou par fluorescence atomique (HYDRA II).

Ce dernier analyseur permet, dans le cas d'échantillons très faiblement contaminés, d'accumuler les vapeurs de Hg obtenu avec plusieurs répliques d'un même échantillon au niveau de l'amalgame. Ce dernier sera relâché à la fin de l'accumulation.

A chaque série d'analyses, une gamme d'étalonnage est analysée (réalisée à partir de matériaux de référence) et la justesse est vérifiée par l'utilisation d'un matériau de référence pour AMA-254 sédiment marin MESS 3 (0,091 µg/g); EM- CE278K (0,71 µg/g); BCR 414 (0,276 µg/g) ; DORM-4 (0,410 µg/g) et MESS 2 (0,092 µg/g) pour l'HYDRA II.

Tout le matériel utilisé pour l'analyse (spatules, pinces, cupules) est pyrolysé environ 8h dans un four à 555 °C.

En cas de besoin, ce matériel peut aussi être porté individuellement "au rouge" à l'aide d'un chalumeau de laboratoire (T° de flamme ≥ 700 °C) pendant quelques secondes.

La LOQ avec ces méthodes varie de 0.1 à 0.07 ng.

Les échantillons d'eau filtrée (comparaison mesures DGT/échantillon "dissous" filtré à 0.45 µm), sont analysés par génération de Hg⁰ gazeux, piégeage (sable doré) et détection du Hg total par spectrométrie de fluorescence atomique (TEKRAN 2500).

Le principe de la méthode est décrit dans [Bloom and Crecelius \(1983\)](#); [Cossa et al. \(2003\)](#) et [Cossa et al. \(2009\)](#).

Après filtration (système téflon) sous hotte à flux laminaire, les échantillons sont acidifiés (0.5% v:v) avec HCl Suprapur (Merck).

A chaque série d'analyses un matériau de référence est analysé (24.9<ORMS5<27.5 ng/L: eaux de rivière) ainsi qu'une solution standard de contrôle (10 pg).

La LOQ de cette méthode est de l'ordre de 50 pg/L.

2.5 CALCUL DES CONCENTRATIONS

L'analyse des éluats permet de déterminer la masse de métal (M) accumulée par la résine du DGT.

$$M = C_e \cdot (V_e + V_g) / f_e$$

avec :

- M : quantité de l'élément concentré sur la résine en ng;
- C_e: concentration mesurée dans l'éluat en ng/L;
- V_e: volume de l'éluat en mL;
- V_g: volume du gel en mL (0.2 mL);
- f_e: facteur d'élution, fonction des DGT et des éléments (Tab. 4).

La concentration dans l'eau est calculée via la 1^{ère} loi de Fick:

$$C_{DGT} = (M \cdot \Delta g) / (D_m \cdot t \cdot A)$$

où M est la masse de l'élément accumulé dans la résine, Δg l'épaisseur de la couche diffusive (0.094 cm), D_m est le coefficient de diffusion de l'élément considéré (Tab. 4), t le temps d'immersion du DGT et A la surface d'exposition du DGT (3.14 cm²).

Dans le cas de Hg, la résine n'étant pas éluee (analyse après minéralisation par voie sèche), M est le résultat de l'analyse. Pour cet élément, afin d'évaluer l'impact des incertitudes sur le coefficient de diffusion à utiliser, nous avons calculé les concentrations avec 3 coefficients différents (Fernandez-Gomez *et al*, 2011a;b; Gao *et al*, 2014; DGTResearch).

Tableau 4: Paramètres de calcul des concentrations dans l'eau.

	Éléments mesurés	Volume d'élution	Facteur d'élution	Coefficient de diffusion (fonction de la température)
DGT LSNM-NP pour métaux (A) Chelex-100	Al, Cd, Co, Cr(III), Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Ti, In, TR (terres rares)...	2 mL	85% tous les éléments (DGTResearch, Devillers <i>et al</i> , 2017)	Métaux: DGTResearch (www.dgtresearch.com) Ti: Garmo <i>et al</i> 2003; Li et Gregory In: arbitrairement idem Ti TR: Yuan <i>et al</i> , 2018
DGT LSNT-NP pour P, les métaux (B) oxyanions et le glyphosate Oxyde de titane (Metsorb)	As(III)+As(V)	2 mL	88% Panther <i>et al</i> , 2013.	DGTResearch Panther <i>et al</i> , 2013
DGT LSNX-NP pour métaux (A et B) et P Chelex-100 et d'oxyde de titane (Metsorb)	Métaux dont et Al, Cd, Co, Cr(III), Cr(VI) ? Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, As(III)+As(V) + U, TR	2 mL	90% tous les éléments, sauf Cr: 80% (Panther <i>et al</i> , 2014, Devillers <i>et al</i> , 2017)	Métaux: DGTResearch (www.dgtresearch.com) TR: Yuan <i>et al</i> , 2018
DGT LSNB-AP gel de silice fonctionnalisé 3-mercaptopropyl	Hg ²⁺ , méthylmercure par CV AFS et CV-AAS AMA	Pas d'élution	100%	Fernandez-Gomez <i>et al</i> , 2011a;b; Gao <i>et al</i> , 2014 DGTResearch
	As(III)	2 mL	85% Bennet <i>et al</i> , 2011	DGTResearch Bennet <i>et al</i> , 2011
DGT LSNE-NP N-methyl-D-glucamine (DMDG)	Cr (VI) en présence de Cr (III).	2 mL	71% Pan <i>et al</i> , 2015.	Pan <i>et al</i> , 2015.
DGT LSNP-NP Fe ₂ O ₃ .xH ₂ O (Ferrihydrite)	As(III) + As(V)	2 mL	92% (DGTResearch)	As: Luo <i>et al</i> , 2010; Price <i>et al</i> , 2013

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 BLANCS

Pour chaque élément des blancs ont été réalisés à partir de différents lots utilisés pour les différentes mises en œuvre des DGT.

Le **tableau 5** et la **figure 2** présentent les résultats des mesures de concentration des éluats (sauf pour Hg, comme il n'y a pas d'élution c'est la masse qui est indiquée). Quand les concentrations sont inférieures à la LOQ, afin de prendre en compte statistiquement ces valeurs nous avons la LOQ/2 (valeurs en rouge) pour les différents calculs.

Tableau 5: Concentrations mesurées dans les éluats de blancs (dans le cas de Hg c'est la masse qui est indiquée).

Hg DGT LSNB-AP (gel de silice fonctionnalisé 3-mercaptopropyl)

Moyenne en ng	0,03
Ecart type	
%ET	
n	20

Aluminium

Al µg/L	Chelex	Chelex/TiO2
Moyenne	37,2	60,6
Ecart type	40,0	40,4
%ET	108	67
n	87	43

Chrome

Cr µg/L	Chelex	Chelex/TiO2
Moyenne	3,7	2,8
Ecart type	1,8	1,3
%ET	48	45
n	86	34

Titane

Ti µg/L	Chelex	FeOX
Moyenne	2,9	0,05
Ecart type	4,86	
%ET	170	
n	80	3

Suite Tableau 5

Terres rares

Chelex µg/L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
Moyenne	0,35	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Ecart type	0,41															
%ET	119															
n	20	20	20	20	10	20	20	20	19	20	20	20	20	20	20	10

Chelex/TiO2 µg/L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
Moyenne	0,09	0,07	0,05	0,05		0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Ecart type	0,04	0,05														
%ET	49	75														
n	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Arsenic

As µg/L	Chelex	Chelex/TiO2	AM FS	TiO2	NB AP	FeOX
Moyenne	0,05	1,16	0,26	3,13	0,05	0,05
Ecart type	0,04	0,83	0,09	0,40		
%ET	77	71	33	13		
n	16	32	3	3	2	3

Indium

In µg/L	Chelex
Moyenne	0,05
Ecart type	
%ET	
n	6

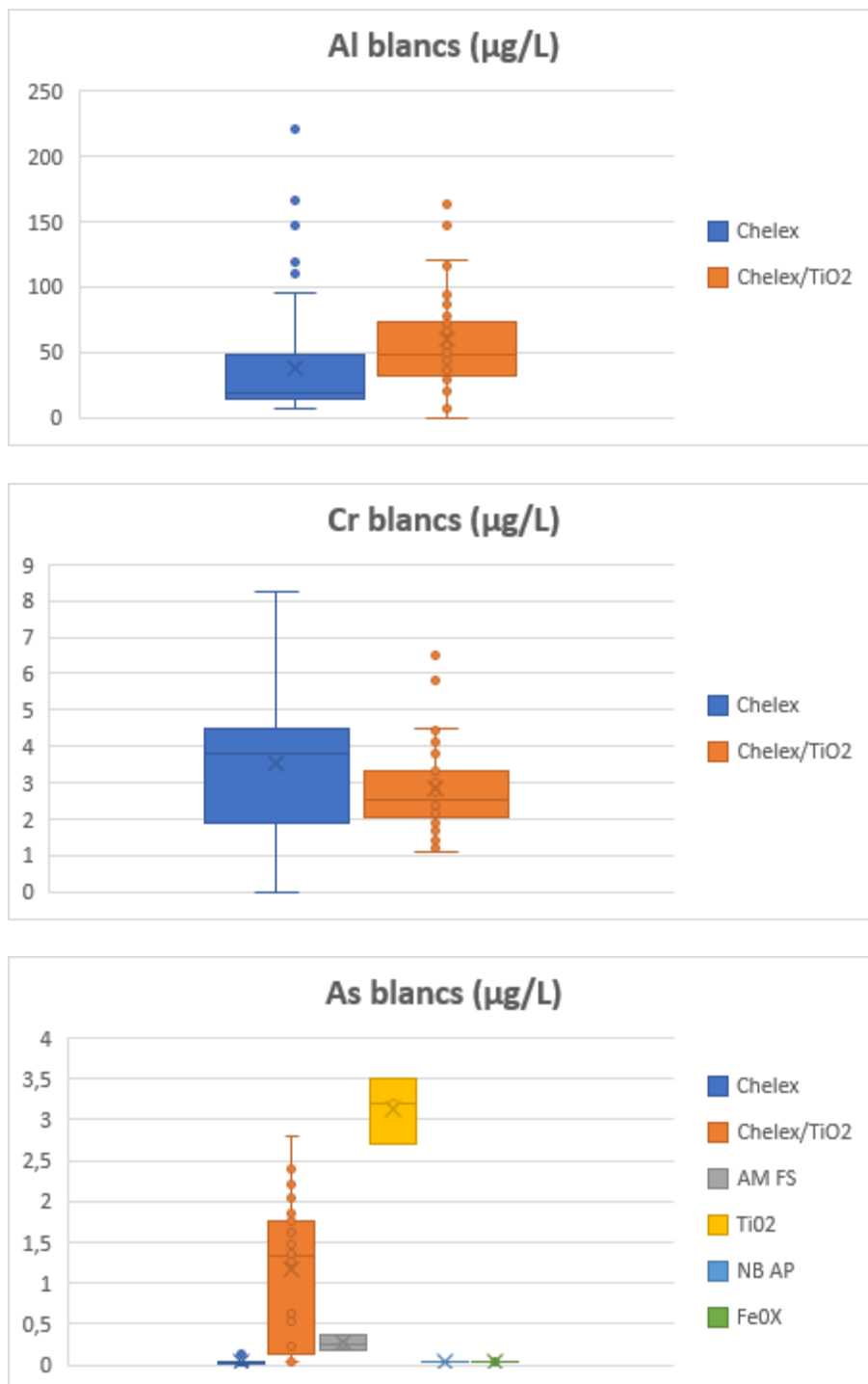


Figure 2 : Comparaison des concentrations mesurées dans les éluats de blancs (les concentrations <LOQ ont été prises en compte sous forme LOQ/2).

Une forte variabilité de la valeur des blancs est à noter pour la plupart des éléments. C'est essentiellement lié, pour un même élément, à des valeurs de blanc <LOQ (tous les éléments présentent pour certains blancs des valeurs <LOQ) et des valeurs beaucoup plus fortes (contamination des résines lors de la fabrication, lors de l'éluion...).

Les blancs de Cr se caractérisent par la variabilité la plus faible (quelle que soit la résine utilisée).

En ce qui concerne les terres rares, il n'y a que La (et Ce pour la résine Chelex/TiO₂) qui ont des valeurs de blancs > LOQ. Ces 2 éléments sont les 2 "plus légers" des TR les plus "légères" (LREE: La, Ce, Pr, Nd, Sm). Ces TR se caractérisent par une tendance à la sorption par rapport aux TR "lourdes" (HREE: Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm, Yb, Lu) qui ont plutôt tendance à former des complexes en solution. Ce comportement pourrait expliquer un risque potentiel de contamination des résines plus important pour ce groupe.

Pour les blancs As, il y a une forte variabilité des résultats en fonction de la résine utilisée. Cette disparité pourrait être liée au fait que 6 types de DGT différents ont été utilisés et pour la plupart il y a assez peu de données disponibles.

Très peu de données ont été obtenues pour l'indium, toutes les valeurs du lot de blancs analysés sont <LOQ.

Dans le cadre de la présente étude, l'importance relative des blancs par rapport aux mesures terrain a été estimée en comparant les concentrations mesurées dans les éluats de blancs issus du même lot que des DGT utilisés lors de différentes campagnes de mesures (Tab. 6).

Pour la plupart des éléments (Tab. 6), quel que soit le type de DGT utilisé, l'importance du blanc n'est pas significative, sauf dans certains cas :

- Hg, quand le temps d'immersion est relativement court (<7 jours), du fait des teneurs très faibles de cet élément dans la colonne d'eau (<1 ng/L), les concentrations mesurées dans les éluats peuvent être du même ordre que celles des blancs (proches ou <LOQ), mais pour des temps d'immersion plus importants les concentrations des DGT exposés peuvent être jusqu'à 58 fois plus élevées ;
- Al, comme pour Hg dans le cas de temps d'immersion courts. A noter que pour les 2 types de DGT différents testés conjointement sur les mêmes sites, l'importance très faible des blancs dans le cas des DGT Chelex/TiO (les concentrations des DGT exposés plus longtemps peuvent être 30 fois plus élevées ;
- Cr, les données obtenues indiquent que c'est l'élément pour lequel les concentrations des blancs sont les plus importantes. Comme pour Al, l'importance de la valeur des blancs est moins importante dans le cas des DGT Chelex/TiO₂ ;
- Terres rares, pour des temps d'immersion équivalents et pour 2 sites proches, l'importance des blancs est très différente. C'est le résultat du fait que dans le cas du site Rade 1, les valeurs mesurées dans les éluats des DGT exposés sont, comme pour celles des blancs <LOQ, sauf dans le cas de La et Ce. On ne constate pas de différence significative entre les 2 types de DGT testés.

La comparaison des concentrations dans l'eau mesurées dans les mêmes sites permettra d'affiner et d'optimiser les critères de choix, car il est évident qu'il n'y aura pas de DGT "universel" permettant de couvrir l'ensemble des contaminants considérés.

Tableau 6 : Importance relative des blancs par rapport au DGT immergés (RBL= concentration moyenne des répliques de DGT immergés à une station donnée/ concentration moyenne des répliques de blancs DGT issus du même lot).

Hg LSNB-AP	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion
Guyane 1	11 (en triplicat)	2 à 26	12	7 à 12j
Guyane 2	11 (en triplicat)	2 à 52	23	7j
Rade de Toulon 3	1 (8 triplicats))	10 à 183	58	5 à 14j
Guyane 1	13 (en triplicat)	1 à 4	3	4 à 6j
Guyane 2	13 (en triplicat)	2 à 15	8	4 à 6j
Guyane 3	13 (en triplicat)	1 à 7	3	4 à 6j
Rade de Toulon 4	14 (en triplicat)	1 à 3	1	4 à 7j
Rade de Toulon 5	4 (en triplicat)	2 à 17	7	7j

Al Chelex	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion	Al Chelex/TiO2	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion
Rade de Toulon 1	2 (10 DGT par station)	1 à 2	1,5	7j	Rade de Toulon 1	2 (10 DGT par station)	4 à 5	5	7j
Côte atlantique	27 (en triplicat)	1 à 222	20	5 à 21j	Côte atlantique	26 (en triplicat)	3 à 216	31	5 à 21j
Guyane 1	12 (en triplicat)	9 à 123	47	7 à 12j	Rade de Toulon 5	6 (en triplicat)	2 à 30	15	7 à 8j
Guyane 2	13 (en triplicat)	6 à 117	39	7j	Martinique 1	6 (en triplicat)	1 à 4	2	4 à 5j
Guyane 3	13 (en triplicat)	8 à 37	18	4 à 6j	Martinique 2	4 (en triplicat)	1 à 3	2	4 à 5j
Rade de Toulon 2	8 (en triplicat)	2 à 4	2	7j	Martinique 3	6 (en triplicat)	2 à 5	3	4 à 5j
					Martinique 4	1 (en triplicat)		1	9j
					Guadeloupe 1	8 (en triplicat)	1 à 20	6	6j

Cr Chelex	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion	Cr Chelex/TiO2	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion
Rade de Toulon 1	2 (10 DGT par station)	1 à 2	1,5	7j	Rade de Toulon 1	2 (10 DGT par station)	3	3	7j
Côte atlantique	27 (en triplicat)	1 à 8	2	5 à 21j	Martinique 1	6 (en triplicat)	1 à 2	1	4 à 5j
Guyane 1	12 (en triplicat)	1 à 2	1	7 à 12j	Martinique 2	4 (en triplicat)	2	2	4 à 5j
Guyane 2	13 (en triplicat)	15 à 92	49	7j	Martinique 3	6 (en triplicat)	2	2	4 à 5j
Guyane 3	13 (en triplicat)	1 à 3	2	4 à 6j	Martinique 4	1 (en triplicat)		2	9j
Rade de Toulon 2	8 (en triplicat)	1 à 2	2	7j	Guadeloupe 1	8 (en triplicat)	1 à 13	3	6j

Ti Chelex	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion	Ti FeOX	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion
Rade de Toulon 1	2 (10 DGT par station)	174 à 176	175,0	7j	Rade de Toulon 5	3 (en triplicat)	239 à 629	399	7 à 8j
Côte atlantique	27 (en triplicat)	39 à 325	128	5 à 21j					
Guyane 1	12 (en triplicat)	1 à 16	10	7 à 12j					
Guyane 2	13 (en triplicat)	159 à 398	278	7j					
Rade de Toulon 2	8 (en triplicat)	296 à 375	328	7j					

		TR Chelex															
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
1 station (20 DGT) Tps Immersion: 7j	Rade Toulon 1																
	RBL	4	4	1	2 à 3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	moy RBL	4	4	1	2,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		TrRchelex/TiO2															
		2 à 3	3	1	2		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		2	3	1	2		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		TR Chelex															
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
8 stations (en triplicat) Tps Immersion: 7j	Rade Toulon 3																
	moy RBL	1 à 2	8 à 16	16 à 35	18 à 41	18 à 42	32 à 84	7 à 19	45 à 130	56 à 163	90 à 249	94 à 265	150 à 413	89 à 250	152 à 427	91 à 256	
		1,5	13	27	32	32	58	14	91	113	181	195	307	185	318	190	

Suite tableau 6

As Chelex/TiO2	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion				
Martinique 1	6 (en triplicat)	16 à 49	25	4 à 5j				
Martinique 2	4 (en triplicat)	18 à 30	23	4 à 5j				
Martinique 3	6 (en triplicat)	5 à 20	11	4 à 5j				
Guadeloupe 1	8 (en triplicat)	10 à 18	14	6j				
As Chelex/TiO2	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion	As Chelex	n stations	RBL	moy RBL Tps Immersion
Côte atlantique	27 (en triplicat)	1 à 10	3	5 à 21j	Côte atlantique	27 (en triplicat)	10 à 524	64 5 à 21j
As Chelex/TiO2	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion	As FeOX	n stations	RBL	moy RBL Tps Immersion
Rade de Toulon 5	6 (en triplicat)	4 à 30	12	7 à 8j	Rade de Toulon 5	3 (en triplicat)	18 à 2534	1 181 7 à 8j
As Chelex/TiO2	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion	As AP-MFS	n stations	RBL	moy RBL Tps Immersion
Martinique 4	1 (en triplicat)		512	9j	Martinique 4	1 (en triplicat)	457	9j
As TiO3	n stations	RBL	moy RBL	Tps Immersion	As NB-AP	n stations	RBL	moy RBL Tps Immersion
Martinique 5	4 (en triplicat)	16 à 33	24	9 à 21j	Martinique 5	4 (en triplicat)	134 à 491	247 9 à 21j

3.2. Mercure

3.2.1. Résultats de l'expérimentation

Le but de cette expérimentation n'était pas d'avoir une évaluation de la contamination en Hg de sites différents, mais de comparer les concentrations obtenues par 2 techniques différentes afin de contribuer à la validation des mesures de Hg par DGT.

Le choix de faire ces essais en milieu "fermé" permet de s'affranchir de l'un des facteurs importants qui font que les mesures de métaux après filtration et par DGT ne sont pas souvent comparables : les variations temporelles des concentrations (notamment en zone littorale) qui font que des mesures ponctuelles et intégrées d'un même élément peuvent être très différentes. Dans le cas de notre expérimentation, les seules différences seront essentiellement dues aux espèces mesurées par les 2 méthodes, les concentrations mesurées par DGT devraient être du même ordre que les mesures après filtration ou inférieures si les espèces mesurées sont différentes. Les DGT utilisés ne concentrent que Hg^{2+} et le MeHg (Gao *et al.*, 2011, 2014) tandis que l'analyse, après filtration, mesurera les concentrations de pratiquement toutes les espèces (minérales et organiques) présentes dans le filtrat.

Afin d'évaluer l'impact de la valeur des coefficients de diffusion sur le calcul des concentrations en Hg (DGT) dans l'eau, les concentrations ont été calculées à partir des coefficients estimés (corrigés en fonction de la température) par : Gomez *et al* (2012); Gao *et al* (2014) et celui fourni par DGTResearch.

La comparaison des mesures de Hg "dissous" et Hg via DGT est présentée dans la figure 3 (pour rappel : la méthodologie est présentée dans la figure 1).

Les résultats montrent qu'il y a une assez bonne relation entre les concentrations mesurées par les 2 techniques, sauf dans le cas de l'un des 2 sites de la baie du Lazaret (Rade de Toulon), échantillonné à 15j plus tard. Pour ce site, les concentrations DGT sont élevées par rapport à la concentration en Hg "dissous". Les concentrations DGT mesurées sont pratiquement 4 fois plus élevées que celles mesurées précédemment sur le même site alors que celles en Hg "dissous" ne sont que "légèrement" plus élevées. Comme l'indique la forte variabilité des répliques, la contamination de l'un ou plusieurs des répliques pourrait expliquer ce résultat.

Hormis ce site, les concentrations les plus élevées, Hg "dissous" et DGT, sont celles d'une des zones portuaires. Il est à noter les concentrations ("dissoutes" et DGT) sont du même ordre pour les 3 répliques d'eau de mer filtrée à 0,2 μm .

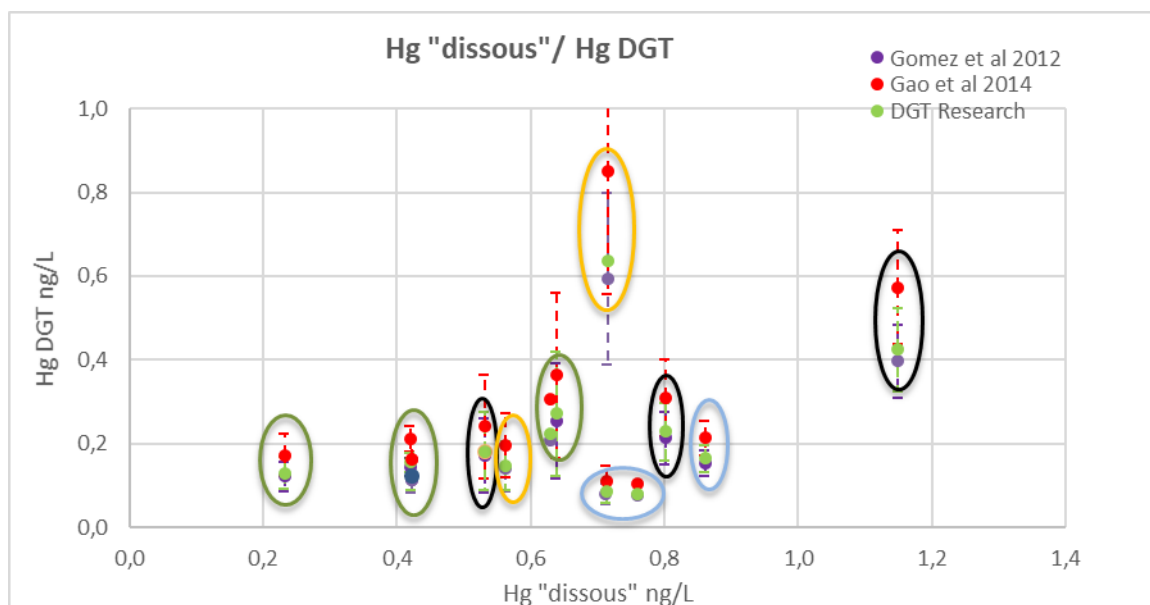


Figure 3 : Comparaison des mesures de Hg "dissous" et DGT Hg (LSNB-AP) réalisées à partir d'eaux prélevées dans différents sites (Fig. 1) : répliques eau de mer filtrée 0.2 μ m (entourés de bleu) ; même site de la baie du Lazaret échantillonné à 15 jours d'intervalle (entouré en orange) ; zones estuariennes (entourées en vert) ; zones portuaires (entourées en noir).

Les concentrations DGT sont toujours inférieures à celles de Hg "dissous". La part de Hg DGT représente moins de 20% dans le cas des répliques d'eau de mer filtrée à 0,2 μ m, entre 25 et 50% pour les autres sites. Le site de la baie du Lazaret (échantillonné à 15j plus tard) se caractérise par une fraction de Hg DGT/Hg "dissous" de plus de 80%.

Il est à noter qu'une bonne évaluation du coefficient de diffusion dans le gel est importante. Les concentrations calculées sont très proches avec les coefficients de Gomez *et al* (2012) et de DGTResearch, mais elles peuvent être nettement plus élevées avec celui de Gao *et al* (2014).

3.2.2. Mesures terrain

Influence du temps d'immersion

L'influence du temps d'immersion a été évaluée (même site de la baie du Lazaret) en immergeant 4 lots de DGT (6 répliques par lot) qui ont été récupéré après des temps d'immersion différents (Tab. 7).

Tableau 7 : Influence du temps d'immersion des DGT Hg : plan d'échantillonnage (*analyse après accumulation au niveau de l'amalgame des vapeurs de Hg obtenue avec plusieurs répliques de résines DGT).

Temps d'immersion (j)	Récupération	Analyse résines
5	6 DGT	3 répliques + 3 répliques en mode cumulatif*
7	"	"
9	"	"
14	"	"

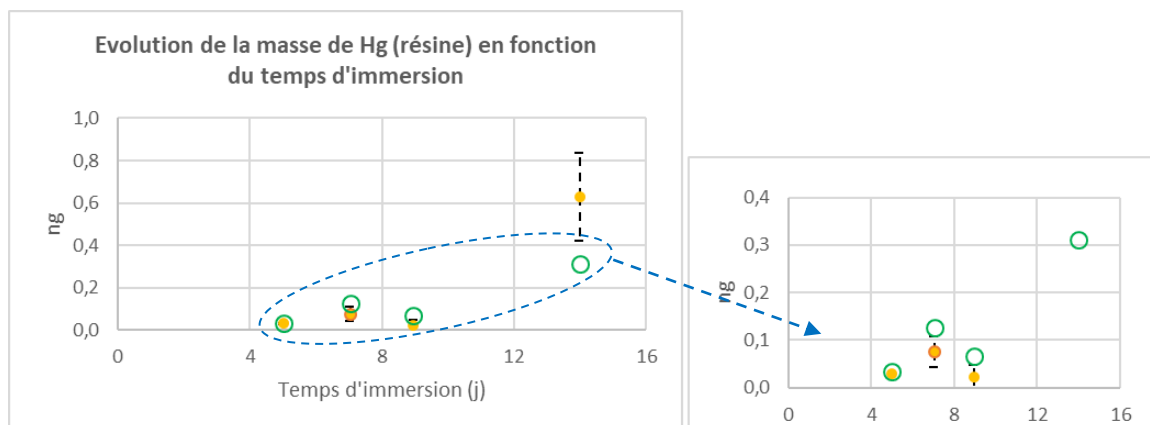


Figure 4 : Evolution de la masse de Hg concentrée sur les résines (triplicats analysés individuellement en orange ; triplicats mesurés en mode cumulatif en vert) en fonction du temps d'immersion dans le site de la baie du Lazaret (Tab. 7).

Les résultats (Fig. 4) montrent, qu'à l'exception de la mesure en triplicat après une immersion de 14 j, il y a une assez bonne corrélation entre les analyses faites en mode individuel (chaque réplique est mesurée individuellement) et celles en mode cumulatif (c.f. 2.4.2: l'analyseur utilisé permet d'accumuler les vapeurs de Hg obtenu avec plusieurs répliques d'un même échantillon au niveau de l'amalgame. Ce dernier sera relâché à la fin de l'accumulation). Les données indiquent relativement bien une augmentation de la masse concentrée en fonction du temps d'immersion, notamment pour les mesures réalisées en mode cumulatif.

Les concentrations dans l'eau calculées pour le même site (Tab. 8), après des temps d'immersion différents, devraient être du même ordre. Du fait des valeurs des répliques (immergés 14j) mesurées individuellement qui paraissent anormalement élevées et caractérisées par une forte variabilité (écart-type).

Tableau 8 : Concentrations en Hg dans l'eau calculées (à partir des coefficients de diffusion estimés par : Gomez et al (2012) ; Gao et al (2014) et celui fourni par DGTRResearch) en fonction du temps d'immersion (moyennes en gras et écart types entre parenthèses).

Temps d'immersion (j)	Gomez et al, 2012	Cumulatif Gomez et al, 2012	Gao et al, 2014	Cumulatif Gao et al, 2014	DGTRResearch	Cumulatif DGTRResearch
5	0.28 (0.03)	0.11	0.46 (0.05)	0.17	0.31 (0.04)	0.12
7	0.50 (0.22)	0.28	0.81 (0.35)	0.45	0.55 (0.24)	0.31
9	0.11 (0.14)	0.12	0.18 (0.22)	0.19	0.12 (0.15)	0.13
14	2.15 (0.71)	0.35	3.49 (1.15)	0.57	2.34 (0.77)	0.39

Par contre, les concentrations calculées (Fig. 5) à partir des masses analysées en mode cumulatif sont comparables, quels que soient les temps d'immersion : pour ce site les concentrations moyennes sont comprises entre 0.21 et 0.34 ng/L. Si l'on ne tient pas compte des fortes valeurs mesurées après 14 jours (en mode individuel), les concentrations moyennes sont comprises entre 0.3 et 0.48 ng/L.

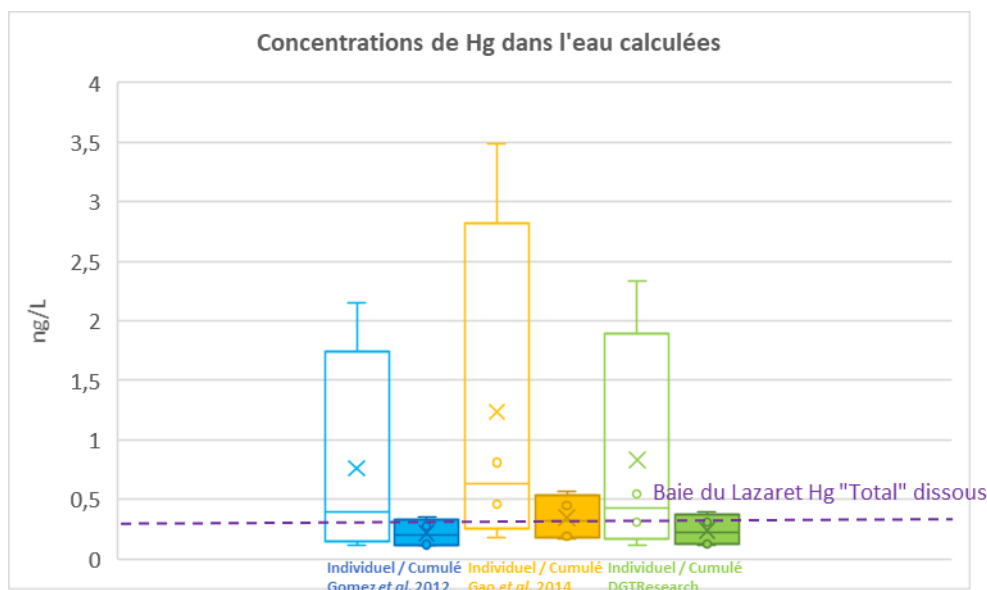


Figure 5 : Concentrations de Hg dans l'eau calculées pour les différents temps d'immersion, en fonction du coefficient de diffusion utilisé et du mode d'analyse (réplicas individuels ou cumulés c.f. 2.4.2.).

A titre de comparaison, les concentrations mercure total "dissous" (Hg^{2+} et MeHg après filtration) mesurées dans la rade de Toulon sont comprises entre 0.037 à 0.72 ng/L (Knoery et al, 2019). La concentration est de l'ordre de 0.32 ng/L dans la baie du Lazaret qui est le site qui a été échantillonné dans le cadre de l'expérimentation (c.f. 3.2.1.1) et pour l'évaluation de l'importance du temps d'immersion. Ces teneurs dans la colonne d'eau sont du même ordre que celles des eaux de surface du large de la Méditerranée, de l'ordre de 0.2 ng/L (Cossa, 2012).

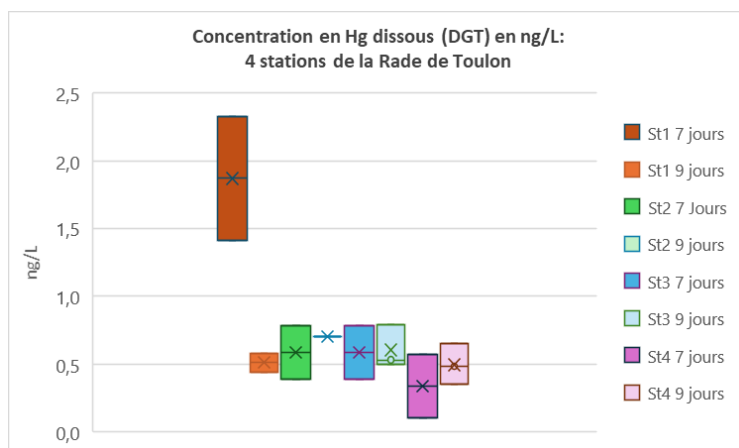


Figure 6 : Concentrations mesurées (après un temps d'immersion de 7j et de 9J) dans 4 sites de la Rade de Toulon (coefficient de diffusion utilisé Gomez et al, 2012).

Lors d'une campagne différente (Fig. 6), les concentrations ont été mesurées dans 4 sites différents dans la Rade de Toulon (le site 2 est dans la zone de la baie du Lazaret).

A l'exception du site 1 (temps d'immersion 7 jours), les concentrations mesurées sont comparables à celles mesurées précédemment par la technique DGT. Il est à noter que pour tous les sites, la variabilité sur les triplicats est plus faible avec des temps d'immersion plus longs (9 jours), mais pour un même site (sauf site 1) les concentrations moyennes sont du même ordre, quel que soit le temps d'immersion.

D'autres mesures de Hg ont pu être réalisées avec le même type de DGT (LSNB-AP) dans 11 différentes masses d'eau de transition (estuariennes), de l'est à l'ouest de la Guyane, lors de 2 campagnes représentatives de la saison sèche et celle des pluies (Fig. 7). Afin de simplifier, nous ne présentons que les résultats de calcul des concentrations avec le coefficient de diffusion issu de Gomez *et al* (2012).

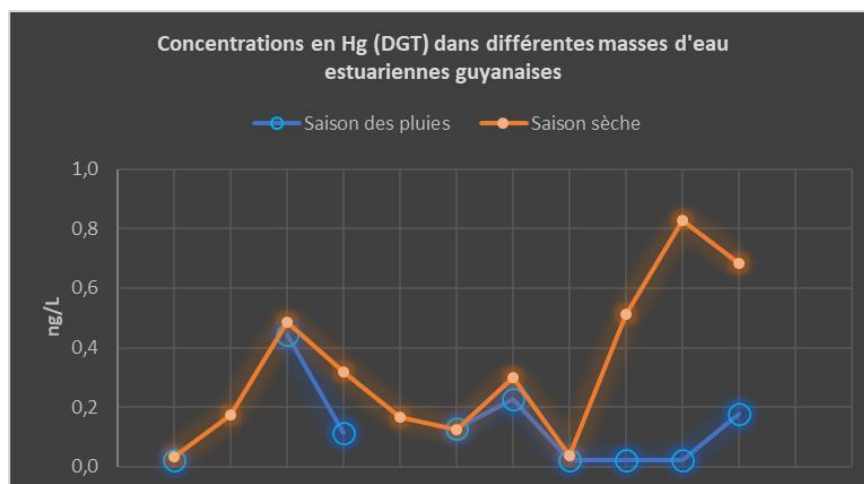


Figure 7 : Evolution saisonnière (1 campagne en saison sèche et 1 campagne en saison humide) des concentrations en Hg (DGTLSNB-AP) dans différentes masses d'eau estuariennes guyanaises (en abscisse).

Les niveaux de concentration et leurs évolutions sont relativement similaires pour toutes les zones estuariennes, sauf pour les 3 dernières masses d'eau pour lesquelles les tendances sont inversées en fonction de la saison. Des concentrations plus faibles en saison des pluies, observées pour la plupart des stations (notamment pour les 3 dernières), pourraient être expliquées par l'effet de dilution (augmentation très importante des débits dans les estuaires).

A titre de comparaison, les concentrations en Hg mesurées via la technique DGT sont du même ordre que celles en Hg "dissous" (après filtration) qui ont été quantifiées dans des environnements relativement comparables : de 0,12 à 0,67 ng/L dans les eaux de la baie Sepetiba au Brésil (Marins *et al*, 2000) ; de 0,02 à 2,7 ng/L dans des estuaires texans (Stordal *et al*, 1996).

3.3. Aluminium

La spéciation de cet élément est relativement complexe, pour les espèces minérales : formes cationiques présentes à pH faible, complexes inorganiques neutres (précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ à pH neutre) et anioniques ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$ forme dominante en milieu marin à pH basique (Van den Berg *et al*, 1994).

Dans le cadre de cette étude nous avons évalué les performances de 2 types de DGT : Chelex et Chelex/ TiO_2 .

3.3.1. Comparaison de mesures DGT et Al "dissous"

Les comparaisons avec des mesures réalisées sur 3 sites à partir des prélèvements ponctuels filtrés à $0,45 \mu\text{m}$ sont présentées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Comparaison des mesures réalisées avec 2 types de DGT et Al "dissous" (après filtration à 0,45 µm).

Embouchure Rhône			Manche			Méditerranée					
DGT (n=5)	MOY	%SD	DGT (n=3)	MOY	%SD	DGT (n=3)	MOY 3 m	%SD	DGT (n=3)	MOY 3 m	%SD
Chelex/TiO ₂ µg/L	1,6	31	Chelex/TiO ₂ µg/L	5,92	44	Chelex/TiO ₂ µg/L	3	2	Chelex µg/L	0,7	91
							MOY 23 m			MOY 23 m	
							3	13		1,2	69
Al "dissous" µg/L	11 - 12		Al "dissous" µg/L	8,4		Al "dissous" µg/L	21		Al "dissous" µg/L	21	
%Al DGT	14			70			12			5	

Du fait que les techniques DGT utilisées n'échantillonnent que les espèces minérales, tandis que les mesures à partir de la fraction <0,45 µm prennent aussi en compte les formes colloïdales (organiques et inorganiques), les concentrations en Al "dissous" sont systématiquement plus élevées, quel que soit le site. La part de "Al DGT" est inférieure à 15% pour tous les sites sauf pour celui de la Manche (Al mesuré par DGT représente 70% de Al "dissous") ce qui pourrait être liée à la spéciation de Al dans ces eaux (majorité d'espèces minérales).

Il est à noter, pour le site de Méditerranée, des concentrations pratiquement 2 fois plus élevées mesurées avec le DGT Chelex/ TiO₂ par rapport au Chelex. A titre de comparaison, les mesures réalisées (par d'autres techniques) dans différents environnements méditerranéens sont du même ordre (Tab. 10).

3.3.2. Comparaison des mesures DGT Chelex et Chelex/TiO₂

DGTResearch préconise pour mesurer Al (formes neutres, cationiques et anioniques) simultanément avec les autres cations métalliques (mesurés par DGT Chelex), d'utiliser la résine Chelex/TiO₂.

Les données obtenues dans différents environnements (Fig. 8) montrent que les concentrations mesurées avec le DGT Chelex/TiO₂ sont plus élevées car elles permettent d'échantillonner, en plus des espèces cationiques (Chelex), l'aluminium dissous sous forme d'oxyanions. C'est ce qui fait aussi que l'importance de la valeur des blancs est moins importante avec ce type résine (c.f. 3.1.).

Comme l'indiquent les différences entre les 2 résines, les concentrations en espèces non-cationiques sont loin d'être négligeables dans les milieux étudiés.

Des études ont comparé les performances de ces 2 types de DGT dans des eaux naturelles à différents pH (Shiva *et al.*, 2016; Shiva *et al.*, 2017). Les résultats indiquent que dans des eaux estuariennes (pH de l'ordre de 8) le type Chelex/TiO₂ mesure des concentrations en Al plus élevées que le type Chelex, tandis que dans des eaux acides à neutres, les 2 types de DGT mesurent des concentrations en Al similaires.

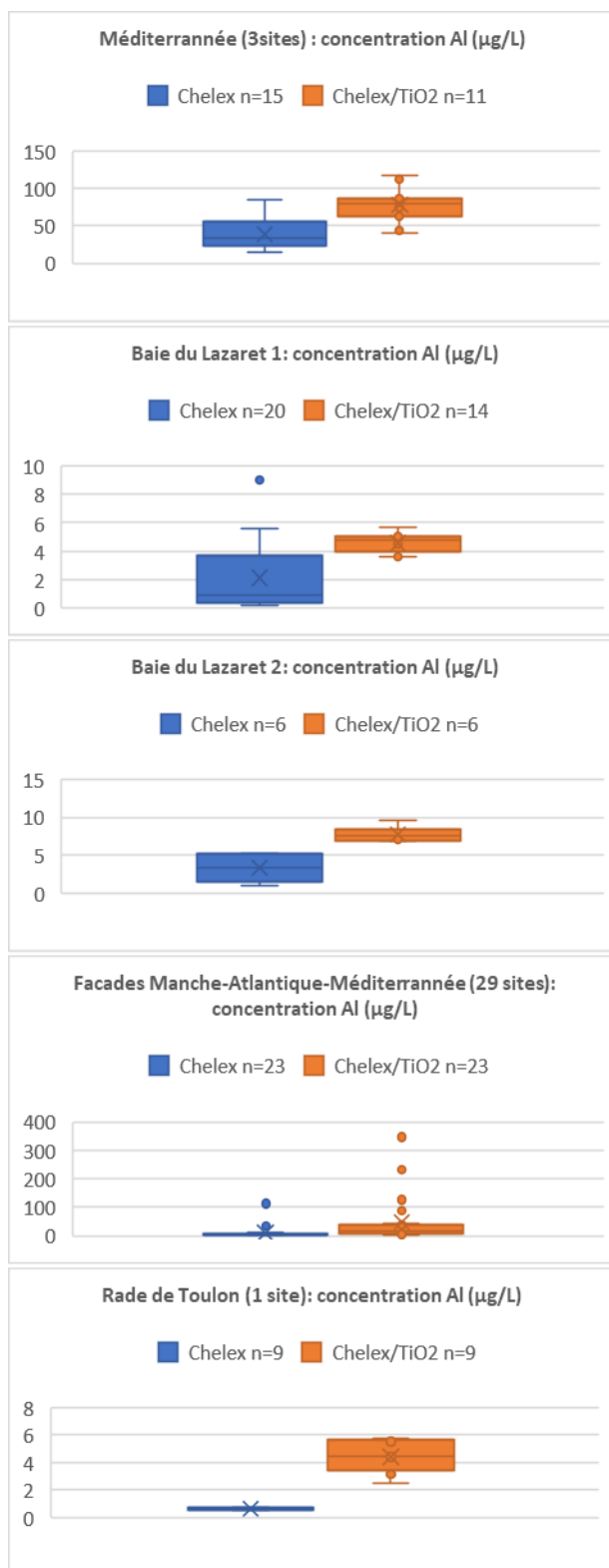


Figure 8 : Comparaison des concentrations en Al mesurées dans les mêmes sites avec Chelex et Chelex/TiO₂.

Tableau 10 : Quelques exemples de concentration en Al mesurées dans différents environnements méditerranéens.

Al "total" (voltamétrie)		Van den Berg <i>et al</i> , (1994)
Golfe du Lion	1,6 - 3,5 µg/L	
Débouché de l'Ebre	1,6 - 4 µg/L	
Al "labile" (formes inorganiques et complexes organiques labiles par voltamétrie)		Van den Berg <i>et al</i> , (1994)
Golfe du Lion	1,6 - 3,2 µg/L	
Débouché de l'Ebre	0,2 - 1,6 µg/L	
Al "total" (voltamétrie)		
Golfe du Lion	0,5 - 4 µg/L	Chou and Wollast (1997)

3.3. Chrome

Le chrome en milieu aquatique se caractérise aussi par une spéciation relativement complexe, il se présente principalement sous deux états d'oxydation : Cr(VI) et Cr(III). Cr(VI), sous forme d'oxyanions très solubles (HCrO_4^- ou CrO_4^{2-}) et Cr(III), moins soluble, (formes inorganiques dominantes : Cr(OH)^+ et Cr(OH)°).

3.3.1. Comparaison des mesures DGT Chelex et Chelex/TiO₂

Pour mesurer Cr(III), DGTResearch préconise d'utiliser la résine Chelex qui a déjà été utilisée pour mesurer cette forme en milieu aquatique (Ernstberger *et al*, 2002). Dans le cadre de cette étude nous avons comparé les résultats obtenus avec les 2 types de DGT, la résine Chelex/TiO₂ étant susceptible de mesurer aussi les formes anioniques (CrVI).

Les mesures de Cr(III) (Chelex) à partir d'eaux prélevées dans différents sites (rappel méthodologie Fig. 1) sont présentées dans la figure 9. Il est à noter, comme pour Hg (Fig.3), la différence importante entre les concentrations mesurées sur même site de la baie du Lazaret, échantillonné à 15 jours d'intervalle (entouré en orange). Les concentrations mesurées dans les répliques d'eau de mer filtrée (0,2 µm) sont du même ordre. Les teneurs mesurées sont comparables à celles d'autres environnements (Tab. 11).

La robustesse du DGT Chelex a été évaluée via un suivi de 5 mois (4 sites différents de la rade de Toulon) et en réalisant des mesures dans des répliques (Fig. 10).

Comme pour Al, les concentrations mesurées aux mêmes sites avec les 2 types de résines (Chelex et Chelex/TiO₂) sont très différentes (Fig. 11), mais on ne trouve pas nettement la tendance mise en évidence pour Al (concentrations plus importantes avec Chelex/TiO₂). Le Cr pouvant être aussi sous forme anionique (CrVI), les différences pourraient être expliquées par des proportions variables en fonction des sites.

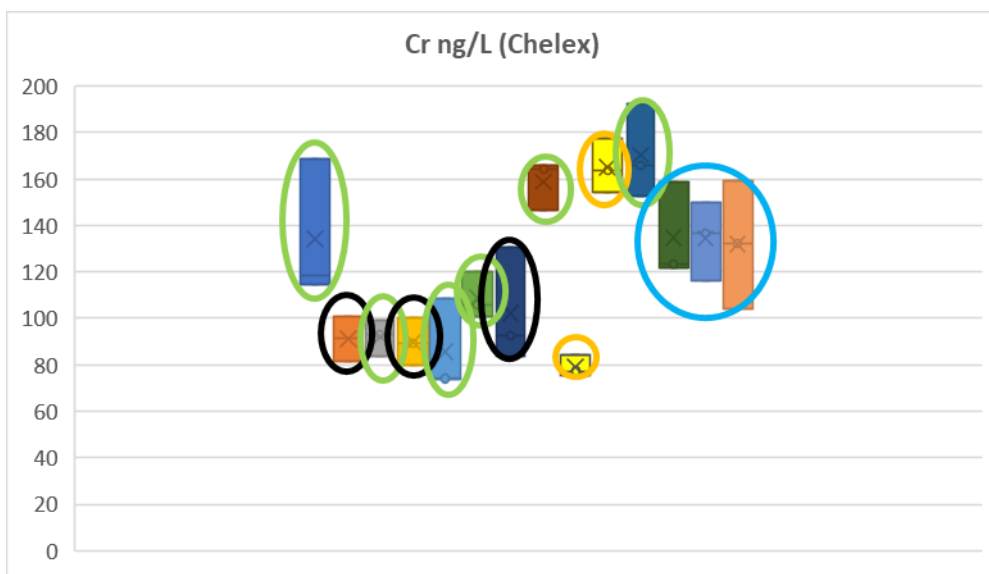


Figure 9 : Comparaison des mesures de Cr(III) (DGT Chelex) réalisées à partir d'eaux prélevées dans différents sites (méthodologie : Fig. 1) : réplicas eau de mer filtrée 0.2 µm (entourés de bleu) ; même site de la baie du Lazaret échantillonné à 15 jours d'intervalle (entouré en orange) ; zones estuariennes (entourées en vert) ; zones portuaires (entourées en noir).

Tableau 11 : Quelques exemples de concentration en Cr mesurées dans différents environnements.

Cr Total (eau de mer)	0,1 à 0,5 µg/L	Bielicka <i>et al</i> (2005); Song <i>et al</i> (2022)
Cr(III) (par voltamétrie - différents profils Golfe du Lion)	0 - 77,9 ng/L	Van den Berg <i>et al</i> (1994)
Cr(III) avec DGT Chelex100 (eaux côtières du Chili - dépôts de résidus miniers))	1050 - 2940 - ng/L	Lee <i>et al</i> (2002)
Cr(VI) (par voltamétrie - différents profils Golfe du Lion)	140 - 234 ng/L	Van den Berg <i>et al</i> (1994)
Cr(VI) avec DGT NMDG (eaux douces)	160 à 620 ng/L 730 ng/L	Pan <i>et al</i> (2015) Chen <i>et al</i> (2014)

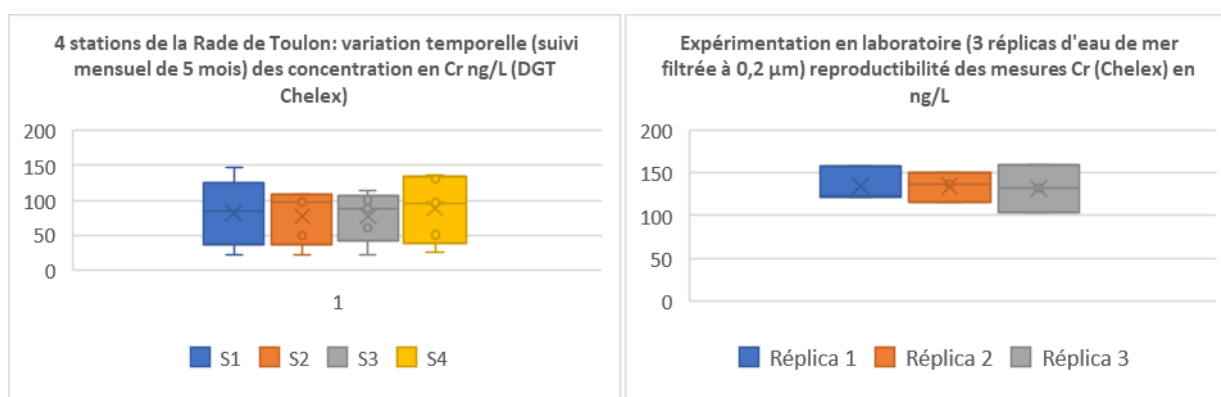


Figure 10 : Variations des concentrations Cr(III) mesurées in situ et en conditions expérimentales.

3.3.2. Spéciation du chrome

DGTResearch préconise d'utiliser la résine Chelex pour mesurer Cr(III) et pour Cr(VI), une résine spécialisée (DMDG: N-méthyl-D-glucamine). Ce DGT (Pan *et al*, 2015) échantillonne sélectivement Cr(VI) en présence de Cr(III). L'utilisation conjointe des 2 types de DGT permet une évaluation de la spéciation de Cr, notamment de la concentration en Cr(VI) qui est la forme la plus toxique (cancérigène pour l'homme).

La comparaison des données acquises par les différents types de DGT (Fig. 12) sur les mêmes sites indique que le rapport Cr(III)/Cr(VI) peut être différent en fonction des sites. Les concentrations mesurées par le DGT E-NP (DMDG) sont du même ordre que celles mesurées dans d'autres environnements avec ce type de DGT (Tab. 11).

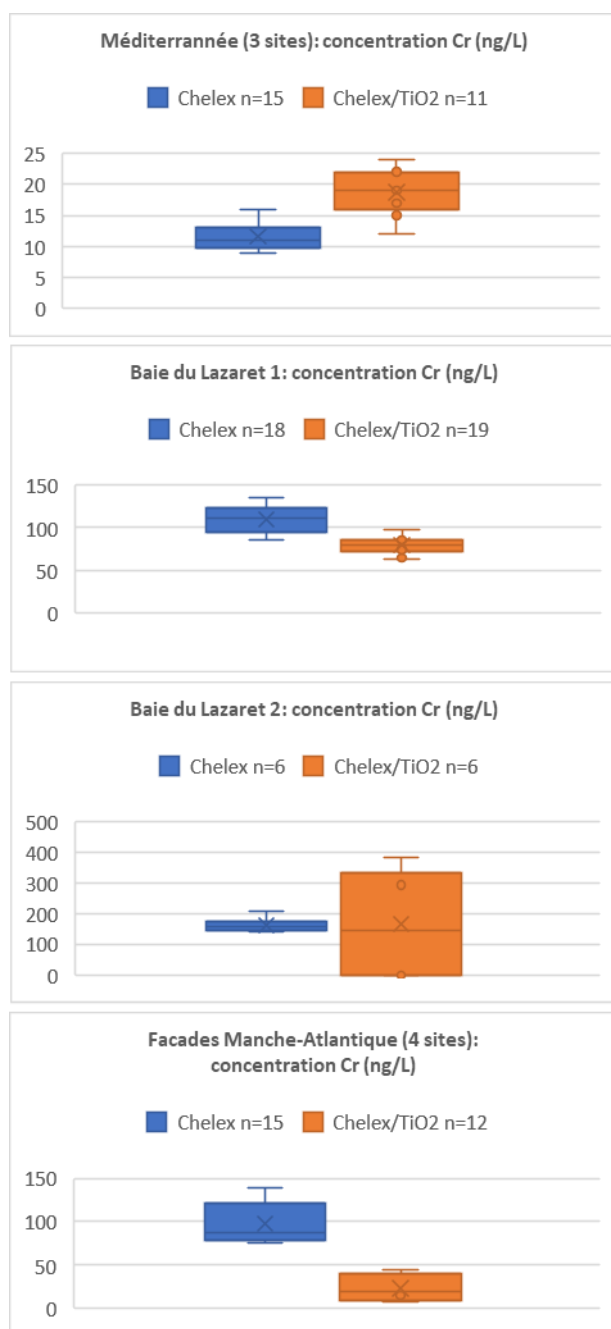


Figure 11 : Comparaison des concentrations en Cr mesurées dans les mêmes sites avec Chelex et Chelex/TiO₂.

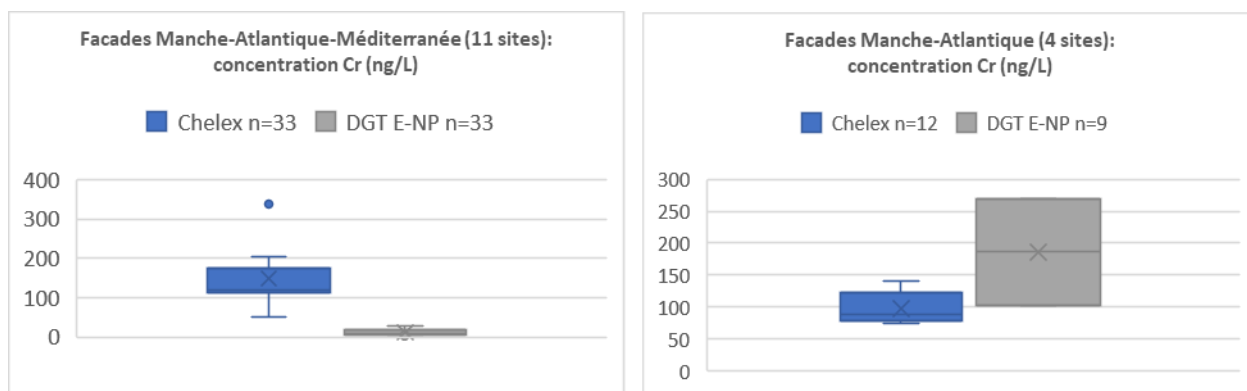


Figure 12 : Comparaison des concentrations en Cr mesurées dans les mêmes sites avec Chelex (CrIII), Chelex/TiO₂ (CrIII) et E-NP (CrVI).

3.4. Titane

La géochimie du titane en milieu marin, est comparable à celle d'Al en ce qui concerne les espèces inorganiques, prédominance de formes hydroxylées (TiO(OH)₂) (Orlans *et al*, 1990; Van den Berg *et al*, 1994). Pour cet élément, nous n'avons utilisé que le DGTchelex car du fait de sa composition, la résine Chelex/TiO₂ ne peut pas être utilisée.

Le principal problème pour cet élément est d'utiliser un coefficient de diffusion valide. Pour Ti, une détermination de Dm au pH de l'eau de mer reste à faire. Les travaux de Garmo *et al* (2003) indiquent une forte dépendance de Dm (déterminé expérimentalement) en fonction du pH : diminution en fonction du pH (liée à la distribution des différentes espèces hydrolysées) et/ou peut être des problèmes d'ordre expérimental.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé, pour tous les calculs de concentration en Ti dans l'eau, un coefficient de diffusion de 9.91 E-6 cm²/s à 25°C (Kariuki and Dewal, 1996) corrigé en fonction de la température avec la loi de Stokes-Einstein. A titre indicatif, le coefficient de diffusion évalué par Garmo *et al* (2003) est de 0.7 E-6 cm²/S pour le pH le moins acide testé (pH 5.9). Le calcul des concentrations avec un Dm de cet ordre donnerait des concentrations dans l'eau plus de 10 fois supérieures, ce qui ne semble pas cohérent avec celles mesurées dans différents environnements marins (Tab. 10).

Les concentrations de cet élément sous forme dissoute en milieu marin sont très variables (Tab. 10), de l'ordre du µg/L dans les eaux côtières à quelques ng/L en milieu océanique.

Tableau 10 : Exemples de concentrations en Ti mesurées dans différents environnements méditerranéens.

Ti "total" (voltamétrie)		Van den Berg <i>et al</i> , (1994)
Golfe du Lion	9,6 - 15,3 ng/L	
Débouché de l'Ebre	4,8 - 7,9 ng/L	
Ti "labile" (formes inorganiques et complexes organiques labiles par voltamétrie)		Van den Berg <i>et al</i> , (1994)
Golfe du Lion	4,8 - 10,1 ng/L	
Débouché de l'Ebre	1,4 - 2,6 ng/L	
Estuaire Mersey (voltamétrie)	9,5 - 72 ng/L	Yokoi and Van den Berg (1991)
Estuaire Delaware Bay (voltamétrie)	9,6 ng/L - 0,7 µg/L	Skrabal <i>et al</i> . (1992)
Estuaire Winyah Bay	9,6 ng/L - 3,2 µg/L	

A titre d'illustration (Fig. 13), les concentrations mesurées dans différentes masses d'eau littorales sont de l'ordre de plusieurs ng/L. Il est à noter une certaine homogénéité des concentrations par zone géographique.

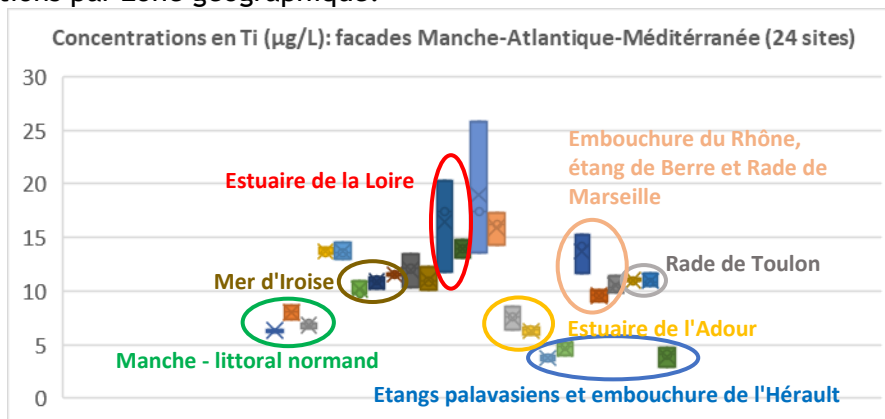


Figure 13 : Concentrations en titane mesurées (DGT Chelex) dans différentes masses d'eau littorales.

Nous avons aussi testé la reproductibilité de la méthode expérimentalement (protocole Fig.1) sur 3 répliquats prélevés dans la baie du Lazaret (Fig. 14). Il est à noter que les concentrations dans ces 3 répliquats sont du même ordre que les variations temporelles mesurées sur 2 sites de la baie (Fig. 15). Cette "reproductibilité" a aussi été testée sur le terrain (Fig. 16), le long d'un gradient mesuré à partir d'un récif artificiel protégé par une anode sacrificielle afin d'évaluer un éventuel impact sur les concentrations en Ti sur les concentration dans l'eau (Ti étant l'un des constituants des anodes qui protègent une grande partie des ouvrages métalliques en mer, notamment dans le cadre des parcs éoliens).

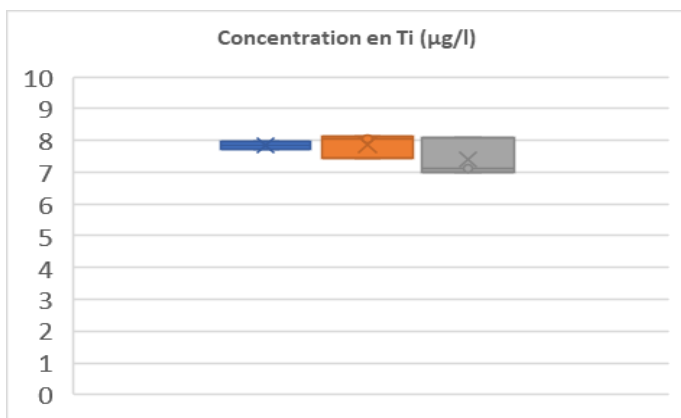


Figure 14 : Concentrations en titane mesurées (DGT Chelex) dans 3 répliquats d'eau prélevés dans la baie du Lazaret.

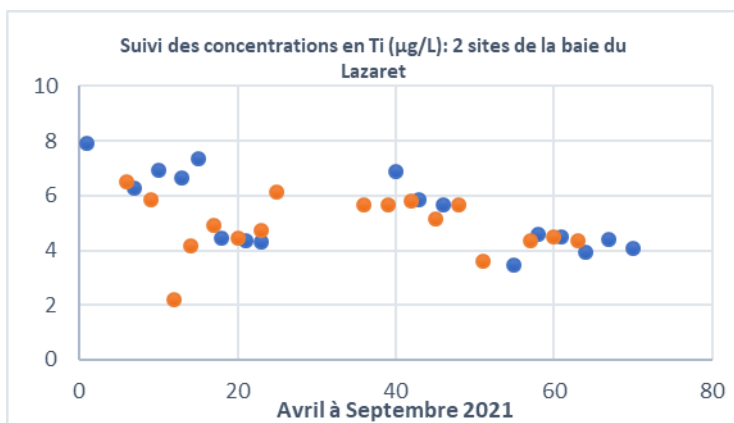


Figure 15 : Evolution des concentrations en titane (DGT Chelex) dans 2 sites proches (baie du Lazaret).

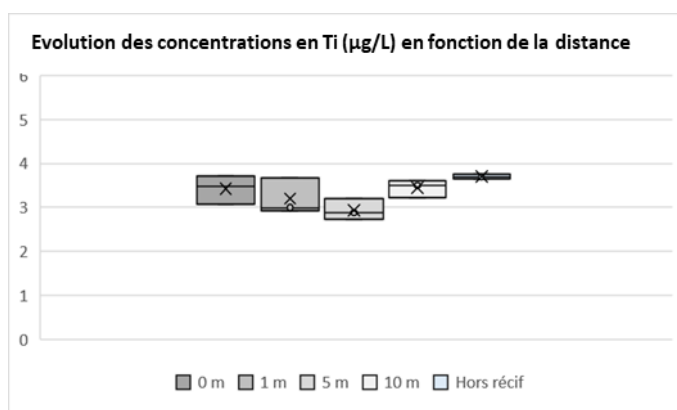


Figure 16 : Evolution des concentrations en titane (DGT Chelex) en fonction de la distance à partir d'un récif. Les distances indiquées sont données avec "récif"= 0m et "hors récif"= 300m du récif.

3.5. Terres rares

Les coefficients de diffusion utilisés pour les calculs de concentration sont issus des travaux de [Yuan et al, 2018](#). Il est à noter que ces coefficients sont du même ordre (de 10 à 15% plus faibles) que ceux des mêmes éléments dans l'eau ([Tab. 11](#)).

Nous avons mesuré en conditions expérimentales (protocole [Fig.1](#)) les TR avec des DGT Chelex et Chelex/TiO₂ ([Fig. 16](#)). Le temps d'immersion dans les échantillons, pour les 2 types de DGT était de 5 jours.

Pour le DGT Chelex/TiO₂ toutes les valeurs sont inférieures aux limites de détection. Avec le DGT Chelex, il n'a que pour les TR les plus "légères" (La, Ce, Pr) que les concentrations sont quantifiables. Il semble que pour des temps d'immersion identiques, les capacités de concentration de la résine Chelex sont plus importantes, notamment pour les TR les plus "lourdes" qui se caractérisent par une tendance à former des complexes en solution. La variabilité des mesures en triplicat (%ET) est inférieure à 3% pour l'ensemble des TR quantifiées.

Pour les mesures *in situ* ([Fig. 17 et 18](#)), ce sont les mêmes éléments qui sont quantifiés.

Pour les calculs de concentrations en TR, comme pour les métaux, nous avons utilisé les facteurs d'élution (0.85 pour Chelex et 0.90 pour Chelex/TiO₂) indiqués par DGTResearch. Les travaux de [Yuan et al \(2018\)](#) montrent que l'élution avec HNO₃ 1M, utilisée pour la Chelex 100 et la majorité des métaux montrent des taux d'élution

variables et <50% pour les TR. Dans ces travaux, les essais réalisés avec HNO₃ et HCl à différentes concentrations mettent en évidence que les meilleurs taux d'élution (0.86 à 0.94) sont obtenus avec HCl 2M.

Une étude plus récente (Huang *et al*, 2021) indique que les taux d'élutions de la résine Chelex sont optimaux avec HNO₃ 1M (plus de 80% pour toutes les TR). Les coefficients de diffusion déterminés dans cette étude sont différents de ceux de l'étude précédente (Tab. 11). Afin d'illustrer l'importance que ces coefficients peuvent avoir dans les calculs de concentration nous avons, à titre d'exemple, fait les calculs avec les 2 jeux de Dm (Fig. 18). En ce qui concerne les LQ, Huang *et al* (2021), indiquent des valeurs de 6 à 30 ng/L (calculé pour une immersion de 72h) en fonction de l'élément, c'est du même ordre de celle que notre étude (de l'ordre de 10 ng/L pour l'ensemble des TR).

Tableau 11 : Coefficients de diffusion à 25°C (gel diffusif APA) issus de Yuan *et al* (2018) et Huang *et al* (2021).

Element	D × E-6 cm ² s ⁻¹ (1)	D × E-6 cm ² s ⁻¹ (2)
La	5	3,49
Ce	5,35	2,82
Pr	5,4	3,42
Nd	5,4	3,39
Sm	5,3	3,12
Eu	5,23	3,32
Gd	5,3	3,57
Tb	5	3,36
Dy	5,2	3,85
Ho	5,16	3,55
Er	5,2	3,81
Tm	5,2	3,53
Yb	5,2	3,79
Lu	4,72	3,58

(1) Yuan *et al* (2018)

(2) Huang *et al*, 2021 (pH 8,1)

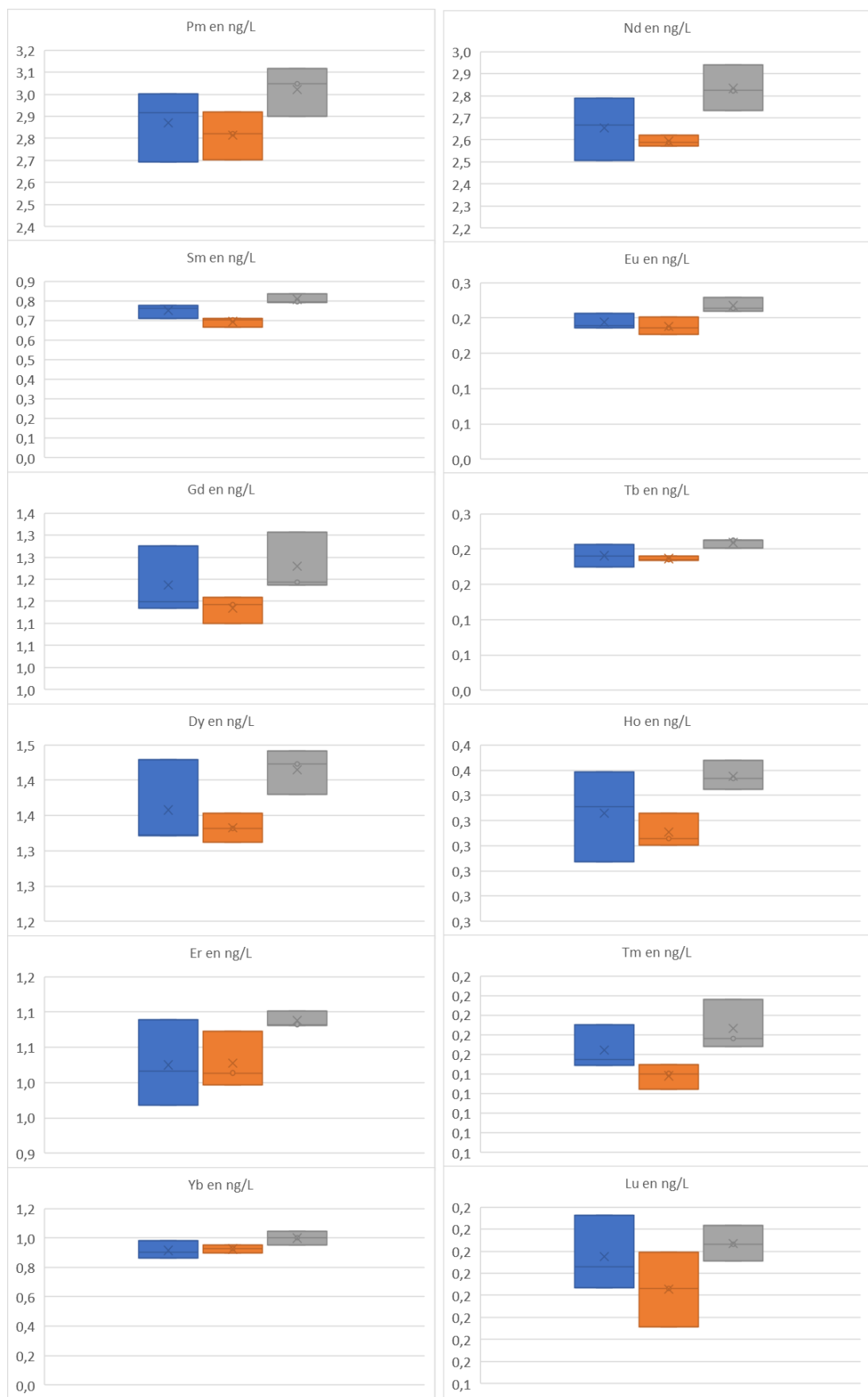


Figure 16 : Concentrations en TR mesurées par DGT Chelex (avec Chelex/TiO2 tous les résultats sont <LQ) dans 3 réplicats d'eau prélevés dans la baie du Lazaret (temps d'immersion 5j).

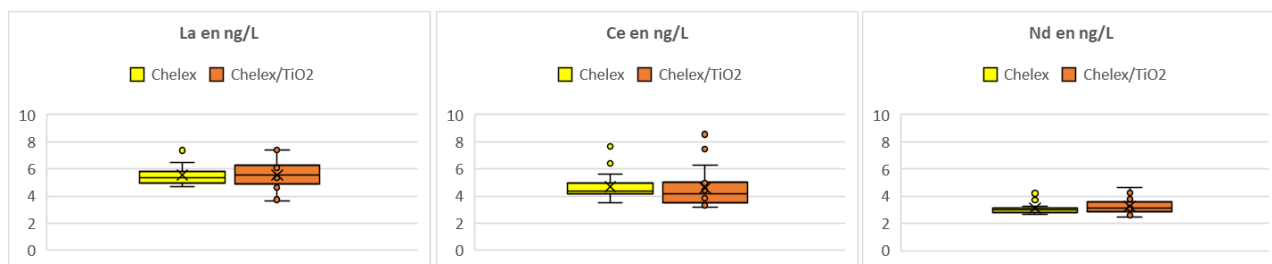


Figure 17 : Comparaison de concentrations en TR mesurées par DGT Chelex et DGT Chelex/TiO₂ (pour toutes les autres TR les concentrations sont <LQ). Les mesures ont été réalisées sur 20 répliques immergés (7j) dans la baie Lazaret.

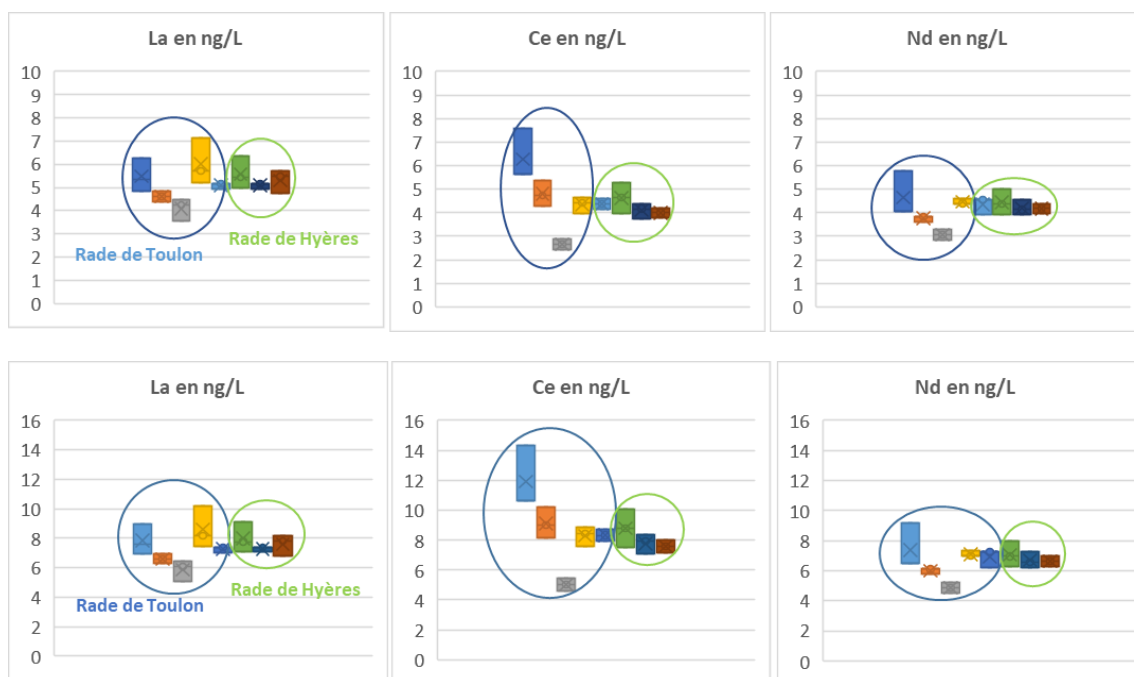


Figure 18 : Concentrations en TR mesurées dans les eaux littorales varoises par DGT Chelex (immersion 9j). Concentrations calculées avec Dm de Yuan et al, 2018 (en haut) et avec Dm de Huang et al, 2021 (en bas).

3.6. Arsenic

La synthèse réalisée par Neff (1997) indique que les concentrations en arsenic total en milieu océanique sont de 1 à 3 µg/L. As(V) est la forme dominante dans les eaux oxygénées et en milieu marin, As(III) est l'espèce la plus toxique (sa concentration est rarement supérieure à 20% de l'arsenic total).

Nous avons utilisé (Tab. 4), des DGT Chelex/TiO₂ et TiO₂ pour les formes As(III)+(V) et LSNB-AP (gel de silice fonctionnalisé 3-mercaptopropyl) pour As(III).

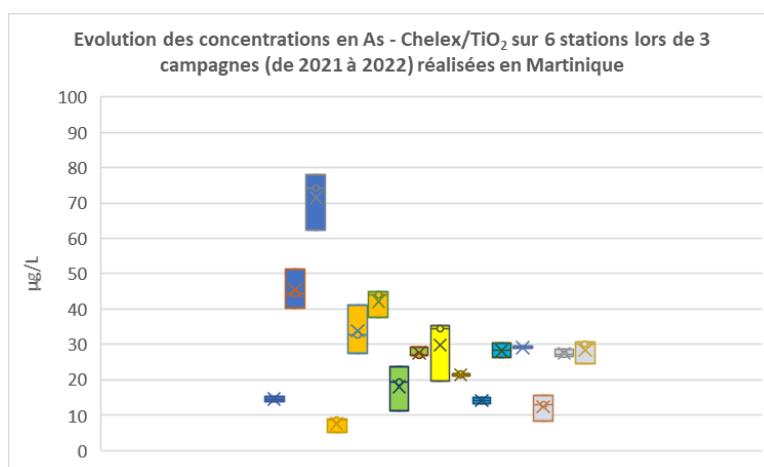
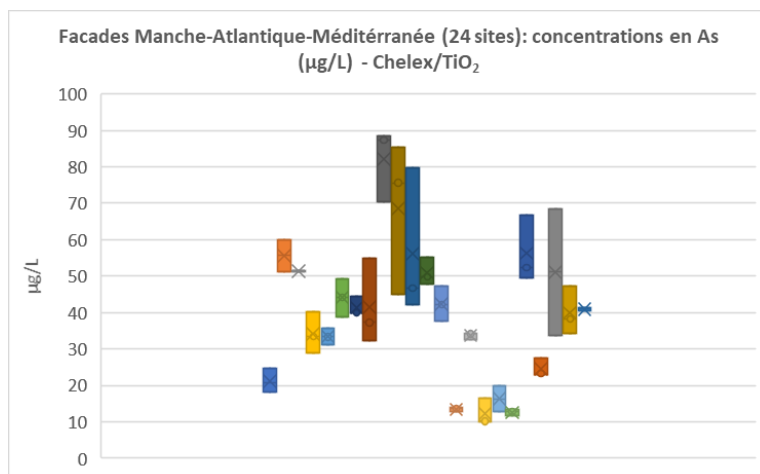


Figure 19 : Comparaisons des concentrations en arsenic (As III et V) mesurées (DGT Chelex/TiO₂) dans différentes masses d'eau littorales.

Les concentrations mesurées dans des environnements littoraux très différents (Fig. 19) varient dans un même ordre de grandeur : entre 5 et 90 µg/L. Elles sont largement supérieures à celles indiquées par Neff (1997) de 1 à 3 µg/L. Il est à noter que par rapport au milieu océanique caractérisée par des teneurs en As dissous peu variables, pour les eaux côtières et de transition, les variations sont beaucoup plus importantes, en fonction des sources et de contaminations d'origine diverses, par exemple : 25 µg/L pour l'estuaire de l'Escaut ; 58 µg/L pour le Tage ; 110 µg/L dans les eaux côtières du SW de l'Angleterre (Michel, 1993).

Les travaux de Bennet *et al* (2011) ont montré que le déploiement conjoint de DGT TiO₂ et LSNB-AP permet par différence de mesurer les concentrations des formes As(V). Nous avons aussi testé les DGT Chelex/TiO₂.

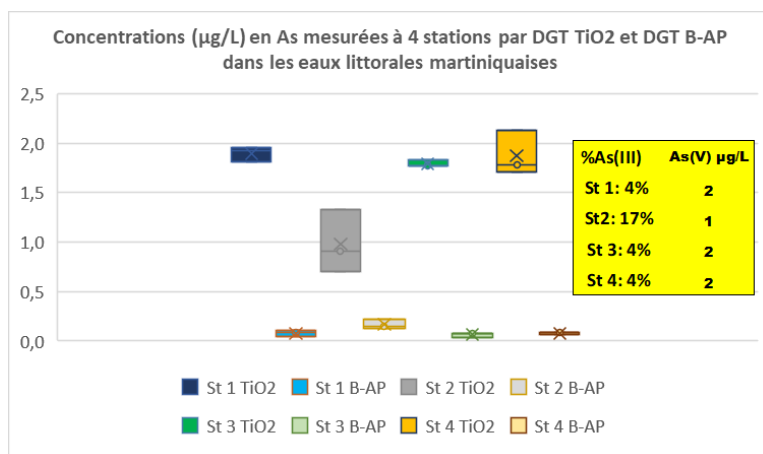


Figure 20 : Comparaisons des concentrations en arsenic mesurées par DGT TiO_2 et DGT B-AP.

Le pourcentage en As(III) estimé par la comparaison des 2 techniques (Fig. 20) est en accord avec les données de la synthèse de Neff (1997) qui indiquent que la forme As(III) dépasse rarement 20% en milieu océanique.

Les concentrations en As(V) évaluées par différence (Fig. 20) sont comprises entre 0.8 et 1.8 $\mu\text{g/L}$, un peu plus élevées que celles mesurées en milieu marin (de 0.4 à 0.5 $\mu\text{g/L}$) avec des DGT dont la résine est constituée de d'oxyde de cérium (Tan et al, 2019).

Pour une des stations (St 3) présentée dans la figure 20, la comparaison des mesures obtenues par DGT Chelex/ TiO_2 et B-AP montre des concentrations en As(V) du même ordre de grandeur (1.8 $\mu\text{g/L}$) mais un pourcentage en As(III) beaucoup plus élevé (22%) du fait de concentration en As inorganique total mesurée par DGT Chelex/ TiO_2 plus élevée : 2.35 $\mu\text{g/L}$ (1.8 $\mu\text{g/L}$ avec DGT TiO_2). Il est à noter que ces mesures à la même station ont été effectuées lors de campagnes différentes.

L'acquisition de données par comparaison de ces mêmes techniques (DGT Chelex/ TiO_2 et B-AP) dans un autre site littoral martiniquais a mis en évidence des concentrations en As (III+V) de l'ordre de 22.2 $\mu\text{g/L}$ et très faibles pour As(III), de l'ordre de 0.06 $\mu\text{g/L}$, ce qui correspond à un pourcentage en As(III) très faible et une concentration en As(V) élevée (22.1 $\mu\text{g/L}$).

3.7. Indium

Les concentrations de cet élément en milieu marin sont de l'ordre de 0.07 à 0.2 ng/L dans l'océan Atlantique (Matthews and Riley, 1970) et de 0.36 à 0.54 ng/L en mer méditerranée (Alibo et al, 1999).

La synthèse de Batley et Campbell (2022) indique que l'indium peut être sous 2 états d'oxydation (I et III), mais la forme (III) est la plus stable. En milieu aquatique, il se caractérise par une affinité relativement forte pour les chlorures et les sulfates, mais l'espèce $\text{In}(\text{OH})_3^0$ pourrait être la forme inorganique dominante pour des eaux de pH variant de 5 à 9.

Les mesures réalisées dans 13 stations de la Rade de Marseille avec des DGT Chelex, après un temps d'immersion de 7 jours n'ont pas permis de quantifier cet élément, toutes les concentrations calculées sont inférieures à la LQ (0.07 ng/L).

Les données sur la spéciation indiquent qu'il faudrait plutôt utiliser une résine Chelex/ TiO_2 du fait de la présence potentielle de cet élément sous des formes oxyanioniques et neutres.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les résultats présentés montrent en ce qui concerne la mesure des concentrations en Hg (Hg II et MeHg), que la nouvelle résine (LSNB-AP: gel de silice fonctionnalisé 3-mercaptopropyl), par rapport au DGT spheron thiol, est une nette amélioration: les concentrations mesurées sur les mêmes sites par DGT et sur échantillon d'eau filtrée sont tout à fait comparables; les blancs ne sont plus systématiquement très élevés ou <LOQ ce qui permet de les déployer sur des périodes plus courtes et de mesurer des concentrations plus faibles avec des expositions plus longues. Il faut néanmoins privilégier des temps d'immersion supérieurs à 7 jours du fait des faibles concentrations de cet élément en milieu marin.

De plus, les possibilités d'analyse directe des résines par CV-AAS, sans élution, permettent : d'éviter les éventuels biais liés à l'élution (contaminations, incertitudes volumétriques...); de ne pas avoir de facteur d'élution à déterminer et à utiliser pour les calculs de concentration. La possibilité de mesure en mode "cumulatif" (plusieurs réplicats dans un même run) est aussi une option très intéressante pour cet élément.

En général, les résultats des blancs DGT (quel que soit l'élément considéré) présentent une variabilité des concentrations (pour un même lot) qui peut être importante (comme l'indiquent la plupart des résultats obtenus). Du fait de cette variabilité, il n'y a pas à l'heure actuelle de consensus au niveau des utilisateurs de cette technique pour appliquer ou non des corrections de blanc. L'approche la plus sûre que nous avons recommandé (Millan Gabet *et al*, 2021) est de contrôler que les blancs "laboratoire" DGT sont "largement" inférieurs aux valeurs des DGT (du même lot) exposés sur le terrain. Il est aussi recommandé d'effectuer, lors de chaque campagne d'exposition (sur l'un des sites le plus potentiellement "contaminant"), des blancs "terrain" DGT pour évaluer une éventuelle contamination atmosphérique lors des opérations de terrain. Des niveaux élevés de ces blancs (par rapport aux blancs de laboratoire) peuvent indiquer qu'il faut revoir certaines procédures de mise en œuvre.

Afin de pouvoir limiter l'importance des blancs (pour ne pas avoir à les prendre en compte dans les calculs de concentration) il faut : augmenter le temps d'immersion (éléments limitants : fouling, temps d'intégration *ad hoc* avec la question posée...) et/ou réduire la contamination potentielle des blancs lors de la récupération et élution des résines (utilisation matériel conditionné "métaux traces", réactifs de pureté la plus élevée possible, travail sous hotte à flux laminaire...). Les résultats d'un exercice international d'intercomparaison (Gonzalez *et al*, 2022) ont montré qu'il y avait une tendance à l'augmentation de la variabilité des résultats lorsque le nombre d'étapes dans la procédure de traitement du DGT augmentait.

La technique d'élution peut aussi avoir des effets non négligeables sur de potentiels problèmes de contamination, plus il y a d'étapes et de réactifs utilisés, plus les risques de contamination et de variabilité des résultats peuvent augmenter.

Dans le cas de notre étude, nous pouvons schématiquement classer les protocoles mis en œuvre en fonction des risques potentiels de contamination (Fig. 21).

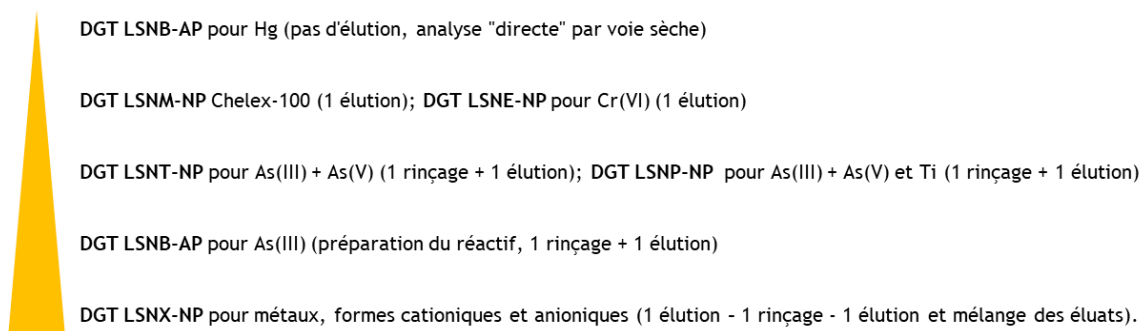


Figure 21: Risques potentiels de contamination associées au type de DGT utilisé

En ce qui concerne l'optimisation du choix des DGT à utiliser (en fonction des éléments), la résine Chelex/TiO₂ (par rapport à la résine Chelex) semble plus avantageuse, elle permet de faire, en plus de plupart des cations métalliques quantifiables avec la résine Chelex, les espèces sous forme d'oxyanions qui peuvent représenter des proportions non négligeables (notamment pour les éléments d'intérêt Al et Cr).

Le principal inconvénient est l'élution (2 étapes avec rinçage entre les 2) qui est moins simple et qui peut être une source potentielle de biais (contamination, estimation des volumes d'élution...).

Afin de vérifier si la résine Chelex/TiO₂ peut être utilisée pour des éléments comme l'aluminium et le chrome simultanément avec les autres éléments échantillonnés habituellement avec la résine Chelex, nous avons comparé les résultats obtenus avec les 2 types de résines pour différents éléments (Fig. 22).

La comparaison des concentrations calculées avec les facteurs d'élution (fe) préconisés pour ces DGT (en bleu et orange) montrent des concentrations, pour :

- Al, plus élevées avec la résine Chelex/TiO₂, conformément à la spéciation de cet élément ;
- Cr, plus élevées avec la résine Chelex (formes cationiques), ce qui n'est pas cohérent avec la spéciation de cet élément (formes Cr(VI)): oxyanions très solubles) ;
- les autres éléments, systématiquement plus élevées avec la résine Chelex alors qu'elles devraient être comparables (cette différence est très marquée pour : Cd, Fe, Mn, Ni et Pb).

Pour Cr et la plupart des autres éléments, ces différences pourraient être liées à l'utilisation d'un facteur d'élution mal évalué et/ou des biais issus de l'élution en 2 étapes des résines Chelex/TiO₂.

Afin d'illustrer l'importance d'une bonne évaluation de fe, nous avons recalculé les concentrations avec des valeurs de fe qui réduisent l'écart entre les 2 types de DGT (Fig. 22). Les résultats montrent qu'en utilisant pour la résine Chelex/TiO₂ un facteur d'élution de 70% (en gris), pour la plupart des éléments, les concentrations sont du même ordre (sauf pour Cd, Fe et Pb). Pour Al, cette évaluation n'est pas nécessaire.

A partir des données dans cette étude, le [tableau 12](#) résume les principales préconisations et difficultés à résoudre.

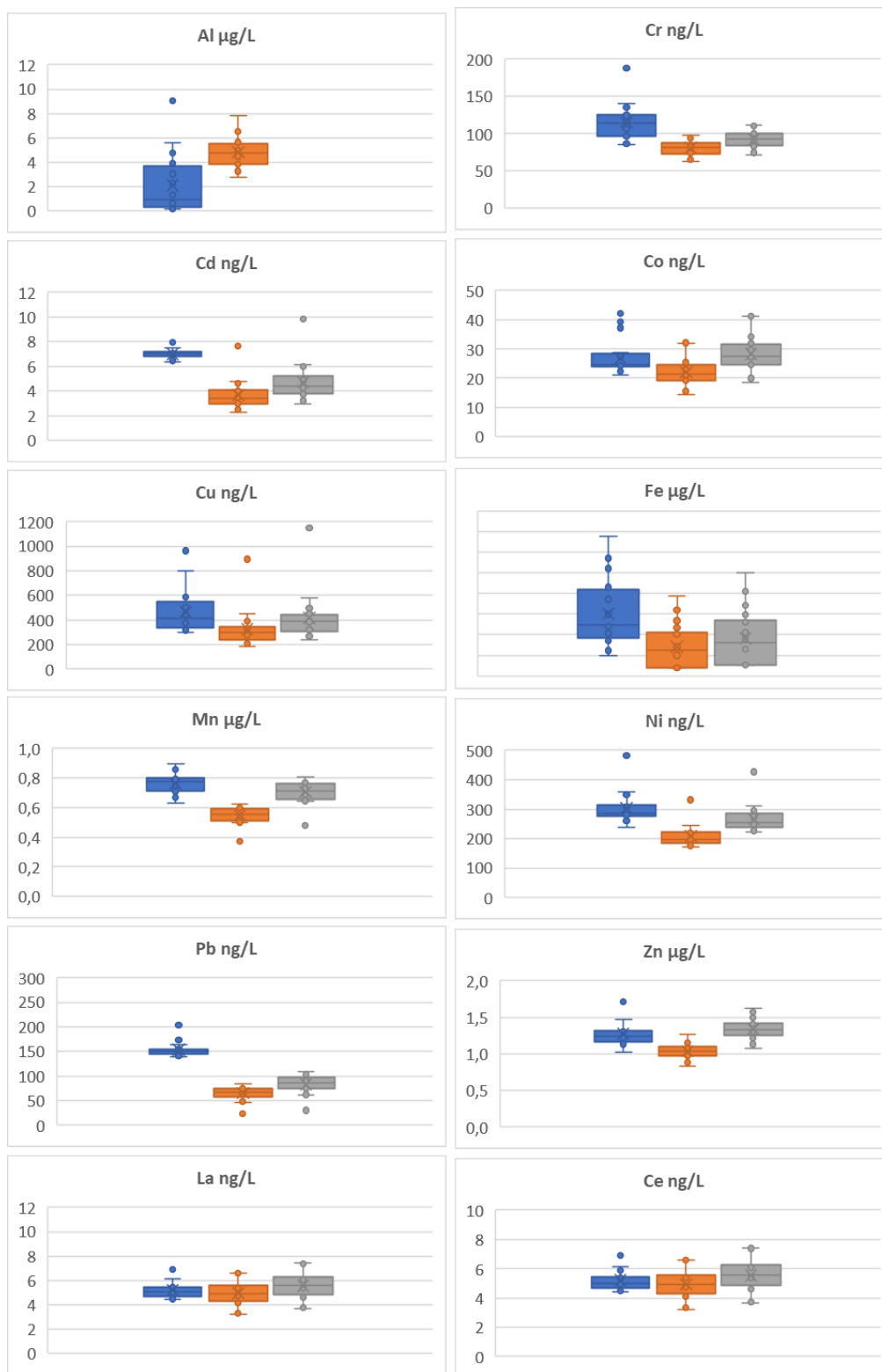


Figure 22 : Comparaison des concentrations de différents éléments mesurées en répliquat (n=20) dans le même site avec Chelex et Chelex/TiO₂. En bleu : Chelex $fe=0.85$ (sauf pour Cr: $fe=0.8$); en orange Chelex/TiO₂ $fe=0.9$ (sauf pour Cr: $fe=0.8$); en gris Chelex/TiO₂ $fe=0.7$.

Tableau 12 : Résumé des DGT utilisables (avantages et inconvénients) en fonction des éléments à analyser.

	DGT LSNB-AP gel de silice fonctionnalisé 3- mercaptopropyl	DGT LSNM-NP Chelex-100	DGT LSNX-NP Chelex-100 et d'oxyde de titane (Metsorb)	DGT LSNT-NP Oxyde de titane (Metsorb)	DGT LSNE-NP N-methyl-D- glucamine (DMDG)	DGT LSNP-NP Fe ₂ O ₃ .xH ₂ O (Ferrihydrite)
Mercure	- Analyse directe des résines par CV-AAS. - Pas d'élution (limite les biais potentiels). - Pas de facteur d'élution à déterminer. - Possibilité de mesure en mode "cumulatif" (plusieurs réplicats). - Temps d'immersion >7 jours.					
Aluminium		- Pas de quantification des espèces inorganiques majoritaires en milieu marin (formes neutres et d'oxyanions)	- Quantification de la majorité des espèces inorganiques. - Quantification de nombreux cations métalliques, Cr(III)+(VI) terres rares et As(III)+(V) - Elution en 2 étapes, moins simple et source potentielle de biais. - Pas utilisable pour Ti			
Chrome		- Mesure des espèces cationiques (Cr(III))	- Mesure des espèces cationiques (Cr(III)) et oxyanions Cr(VI) ? - Facteur d'élution à évaluer.		- Mesure des espèces oxyanions (Cr(VI)): formes les plus toxiques. - Accès à la spéciation (inorganique) de cet élément avec l'utilisation conjointe du DGT Chelex (ou Chelex/TiO₂ ?)	
Titane		- Mesure uniquement des espèces cationiques. Pas de quantification des formes hydroxylées prédominantes en milieu marin. - Dm à évaluer. - Facteur d'élution à évaluer.	- Pas utilisable - Tester d'autres types de résine (oxydes de Fe, de Ce...?)			

Suite tableau 12

Terres rares		- Temps d'immersion de quelques jours semblent insuffisant pour mesurer toutes le TR en milieu marin.	-Résultats comparables à ceux obtenus avec Chelex.			
Arsenic	- Mesure formes AsIII (dominante en milieu marin). Son utilisation conjointe avec DGT TiO2 ou Chelex/TiO2 permet d'évaluer la concentration de la forme As(V) - Préparation réactif (KIO ₃ 0.01M dans HNO ₃ 1M)		- Mesure formes AsIII (dominante en milieu marin) + AsV (la plus toxique)	- Equivalent à DGT Chelex/TiO2 mais ne permet pas de quantifier les autres éléments.		- Mesure formes AsIII (dominante en milieu marin) + V (la plus toxique)
Indium		- Peu compatible du fait de présence de cet élément sous des formes oxyanioniques et neutres - Concentrations très faibles, il faudrait augmenter le temps d'immersion.	- Tester cette résine, plus compatible avec la spéciation de cet élément. - Facteur d'élution et Dm à évaluer.			

5. REFERENCES

Alibo D.S., Nozaki Y., Jeandel C. (1999) Indium and yttrium in North Atlantic and Mediterranean waters: comparison to the Pacific data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.63, Issues 13-14, p. 1991-1999.

Allan I.J., Vrana, B., Greenwood R., Mills, G.A., Roig B., González C. (2006) A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta* 69, 302-322.

Alvarez D.A., Petty J.D., Huckins J.N., Jones-Lepp T.L., Getting D.T, Goddard J.P., Manahan S.E. (2004) Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23, 1640-1648.

Batley G.E. and Campbell P.G.C. (2022) Metal contaminants of emerging concern in aquatic systems. *Environmental Chemistry* 19(1), p. 23-40 <https://doi.org/10.1071/EN22030>.

Bennett W.W, Teasdale P.R, Panther J.G, Welsh D.T. and Jolley D.F. (2010) New diffusive gradients in a thin film technique for measuring inorganic arsenic and selenium (IV) using a titanium dioxide based adsorbent, *Anal Chem*, 82: (2010), 7401-7407.

Bennett W.W, Teasdale P.R, Panther J.G, Welsh D.T. and Jolley D.F. (2011) Speciation of dissolved inorganic arsenic by diffusive gradients in thin films: selective binding of AsIII by 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel, *Anal. Chem.*, 83: (2011), 8293-8299.

Bielicka A., Bojanowska I. and Wisniewski A. (2005) Two Faces of Chromium-Pollutant and Bioelement, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2005, 14, 629-654.

Bicak N. and Sherrington D.C. (1995) Mercury sorption by "non-functional" crosslinked polyacrylamides. *Reactive and Functional Polymers*. Vol 27, Issue 3, 155-161.

Bloom N.S and Crecelius E.A. (1983) Determination of Mercury in Seawater at Subnanogram per Liter Levels. *Marine Chemistry*, Vol. 14, No. 1, pp. 59-64.

Bloom N.S., Fitzgerald W.F. (1988) Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta*, 208 (1988), pp. 151-161.

Cattani I., Spalla S., Beone G.M., Del Re A.A.M., Boccelli R., and Trevisan M. (2008) Characterization of mercury species in soils by HPLC-ICP-MS and measurement of fraction removed by diffusive gradient in thin films. *Talanta*, 74, 1520-1526.

Cattani I., Zhang G.H., Beone G.M., Del Re A.A., Boccelli R. and Trevisan M. (2009) The role of natural purified humic acids in modifying mercury accessibility in water and soil. *J. Environ. Qual.*, 38(2), 493-501.

Chou L. and Wollast R. (1997) Biogeochemical behavior and mass balance of dissolved aluminum in the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(3-4):741:768.

Civallero E., Seux B. et Chapron S. (2021) Étude de l'impact environnemental des sites d'épandage de sargasses en Guadeloupe. Rapport final. BRGM/RP-70520-FR, 115 p.

Clarisse O. and Hintelmann H. (2006) Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT) *J. Environ. Monit.* 8, 1242-1247.

Cossa D. (2012) Le mercure en Méditerranée nord occidentale. Mercure naturel et anthropique dans l'écosystème du Golfe du Lion et de ses marges : niveaux, apports et tendances dans l'atmosphère, les eaux, les sédiments et les organismes vivants. Ref. RST/ODE/LER-PAC/12-03.

Cossa, D., Averty, B., Bretaudeau, J., Senard, A.S. (2003) Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines. Méthodes d'analyse en milieu marin. Technical report. Ifremer, France.

Cossa D, Averty B., Pirrone N. (2009) The origin of methylmercury in the open Mediterranean water. *Limnol. Oceanogr.*, 54, pp. 837-844

Dabrin, A., Ghestem, J.P., Uher, E., Gonzalez, J.L., Allan, I.J., Schintu, M., Montero, N., Balaam, J., Peinerud, E., Miège, C., Coquery, M. (2016) Metal measurement in

aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environmental Pollution* 208, 299-308.

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

Davison W. Zhang H. (2001) In situ speciation measurements using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. *Pure and Applied Chemistry*, 73, 9-15.

Devillers D., Buzier R., Charriau A. and Guibaud G. (2017) Improving elution strategies for Chelex-DGT passive samplers, *Anal. Bioanal. Chem.* 409: (2017), 85-101.

Divis P., Leermakers M., Dočekalová H. and Gao Y. (2005) Mercury depth profiles in river and marine sediments measured by the diffusive gradients in thin films technique with two different specific resins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol 382, 7,1715-1719.

Divis P., Szkandera R. and Docekalova H. (2010) Characterization of sorption gels used for determination of mercury in aquatic environment by diffusive gradients in thin films technique. *Cent. Eur. J. Chem.*, 8(5), 1105-1109.

Docekalova H. and Divis P. (2005) Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta* 65, 1174-1178.

Ernstberger H., Zhang H., Davison W. (2002) Determination of chromium speciation in natural systems using DGT. *Anal. Bioanal. Chem.* 2002, 373 (8), 873-879.

Fernández-Gómez C., Dimock B, Hintelmann H. and Díez S. (2011a) Development of the DGT technique for Hg measurement in water: Comparison of three different types of samplers in laboratory assays. *Chemosphere* 85 (2011) 1452-1457.

Fernández-Gómez C., Bayona J.M., Díez S. (2011b) Laboratory and field evaluation of diffusive gradient in thin films (DGT) for monitoring levels of dissolved mercury in natural river water. *Int. J. Environ. Anal. Chem*, 1-10.

Gao Y., De Canck E., Leermakers M., Baeyens W. and Van Der Voort P. (2011) Synthesized mercaptopropyl nanoporous resins in DGT probes for determining dissolved mercury concentrations. *Talanta*, 87, 262-267.

Gao Y., De Craemer S. and Baeyens W. (2014) A novel method for the determination of dissolved methylmercury concentrations using diffusive gradients in thin films technique, *Talanta* 120, 470-474.

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

Gonzalez J-L., Amouroux I., Guesdon S., Menet-Nédélec F., Ponzevera E., Montero N., Marras B., Schintu M., Caetano M., Correia Dos Santos M., Rodrigo Sanz M., Millán Gabet V., Rodríguez J.G., Belzunce-Segarra M-J., Larreta J., Menchaca I., Bersuder P., Bolam T., Regan F., White B., Zhang H. (2022) An international Intercomparison Exercise on passive samplers (DGT) for monitoring metals in marine waters under a regulatory context. *Science of the Total Environment*, 847, 157499 (10p.).

Gonzalez J-L., Munaron D., Podeur C., Tapie N., Budzinski H., Maruszczak N., Montero N., Belzunce M-J (2012) Contribution au développement et à l'amélioration des techniques d'échantillonnage passif (DGT et POCIS) - Rapport AQUAREF 2011 - 61p.

Gómez C., Bayona J.M., Díez S. (2012) Laboratory and field evaluation of diffusive gradient in thin films (DGT) for monitoring levels of dissolved mercury in natural river water International journal of environmental analytical chemistry, 2012•Taylor & Francis

Gourlay-Francé C. et Gonzalez J-L. (2010) Utilisation des échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eaux. Techniques Sciences et Méthodes, n°3, 24-35.

Huang J., Hills J., Teasdale P.R., Panther J.G., Wang F., Welsh D.T. (2021) Evaluation of the Chelex-DGT technique for the measurements of rare earth elements in the porewater of estuarine and marine sediments. Talanta 230 (2021), 122315.

Knoery J., Briant N., Chouvelon T., Gonzalez J-L., Ponzevera E., Brach-Papa C., Brochen M., Bruzac S., Crochet S., De Vogue B., Marco-Miralles F., Ravel C., Sireau T., Thomas B. (2019) SCOTTI (2018-2019) : Etude des Sources des Contaminants et de leurs Transferts vers le réseau Trophique par des Traceurs Innovants. Rapport final. RST-RBE-BE/LBCM.2019.01.

Kariuki S. and Dewal H.D. (1996) Evaluation of Diffusion Coefficients of Metallic Ions in Aqueous Solutions. Electroanalysis, 1996, 8, n°4.

Lee M.R., Correa J.A., Zhang H. (2002) Effective metal concentrations in porewater and seawater labile metal concentrations associated with copper mine tailings disposal into the coastal waters of the Atacama region of northern Chile. Marine Pollution Bulletin, 44, 956-976.

Li Y.H. and Gregory S. (1974) Diffusion of ions in sea-water and in deep-sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 38: 703-714.

Lohmann R., Booij K., Smedes F. and Vrana B. (2012) Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. Environmental Science and Pollution Research International 19 (6), 1885-1895.

Luo J., Zhang H., Santner J. and Davison W. (2010) Performance characteristics of diffusive gradients in thin films equipped with a binding gel layer containing precipitated ferrihydrite for measuring arsenic(V), selenium(VI), vanadium(V), and antimony(V), Anal. Chem., 82: 8903-8909.

Marins R.V., Lacerda L.D., Paraquetti H.H.M. (2000) Dissolved reactive mercury speciation in water profiles from Sepetiba Bay, Brazil. In: Nriagu JO, editor. 11th Annual International Conference on Heavy Metals in the Environment. Ann Arbor: University of Michigan, School of Public Health; 2000.

Matthews A.D and Riley J.P. (1970) The determination of indium in sea water. Analytica Chimica Acta, Vol.51, Issue 2, p.287-294.

Mazzella N., M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier et Lardy-Fontan S. (2011) Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le

cadre de la DCE. Rapport Final Aquaref, Action II-B01-Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse, 80 p.

Michel P. (1993) L'arsenic en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie. Repères océans. (4), <https://archimer.ifremer.fr/doc/00000/1448/>

Millan Gabet V., Rodrigo Sanz M., Amouroux I., Belzunce-Segarra M-J., Bersuder P., Bolam T., Caetano M., Correia dos Santos M., Fones G-R., Gonzalez J-L., Guesdon S., Larreta J., Marras B., McHugh B., Menchaca I., Menet-Nedelec F., Montero N., Regan F., Robinson C-D, Rodriguez J-G., Schintu M., White B. and Zhang H. (2021) A Good Practice Guide for the Use of DGTs. Sampling of metals in transitional and coastal waters by Diffusive Gradient in Thin films (DGT) technique. MONITOOL project. Instituto Tecnológico de Canarias (ITC). May 2021, SBN: 978-84-09-30846-0, 44p.

Nassar N. T., Graedel T. E. and Harper E. M. (2015) By-product metals are technologically essential but have problematic supply. Science Advance 1 (3), e1400180.

Neff J.M. (1997) Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 16, No. 5, 917-927.

Orians, K.J., Boyle, E.A. and Bruland, K.W. (1990) Dissolved titanium in the open ocean. Nature, 348: 322-325.

Pan Y., Guan D-X., Zhao D., Luo J., Zhang H., Davison W. and Ma L.Q (2015) Novel speciation method based on diffusive gradients in thin-films for in situ measurement of Cr(VI) in aquatic systems, Environ. Sci. Technol., 49: (2015), 14267-14273.

Panther G., Bennett W.W., Welsh D.T. and Teasdale P.R. (2014) Simultaneous measurement of trace metal and oxyanion concentrations in water using diffusive gradients in thin films with a Chelex-Metsorb mixed binding layer, Anal. Chem., 86: (2014), 427-434.

Panther G., Stewart R.R., Teasdale P.R., Bennett W.W., Welsh D.T. and Zhao H. (2013) Titanium dioxide-based DGT for measuring dissolved As(V), V(V), Sb(V), Mo(VI) and W(VI) in water, Talanta, 105: (2013), 80-86.

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

Shiva A.H, Bennett W.W., Welsh D.T. and Teasdale P.R. (2016) In situ evaluation of DGT techniques for measurement of trace metals in estuarine waters: a comparison of four binding layers with open and restricted diffusive layers.

Shiva A.H, Teasdale P.R., Welsh D.T. and Bennett W.W. (2017) Evaluation of the DGT technique for selective measurement of Aluminium and trace metal concentrations in an acid drainage-impacted coastal waterway. Environ. Sci.: Processes Impacts, 2017,19, 742-751.

Skrabal S.A., Ullman W.J., Luther III G.W. (1992) Estuarine distributions of dissolved titanium. Marine Chemistry, Vol. 37, Issues 1-2, March 1992, 83-103.

Song Y., Guo F. , Zeng P., Liu J., Wang Y. and Cheng H. (2022) Simultaneous measurements of Cr, Cd, Hg and Pb species in ng L⁻¹ levels by interfacing high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 2022, 1212, 339935.

Stordal M.C., Gill G.A., Wen L-S., Santschi P.H. (1996) Mercury phase speciation in the surface waters of three Texas estuaries: importance of colloidal forms. *Limnol. Oceanogr.*, 41 (1) (1996), 52-61.

Tan F., Jiang X., Qiao X., Sun D., Gao J., Quan X., Chen J., Ren S., Wang Y (2019) Development of cerium oxide-based diffusive gradients in thin films technique for in-situ measurement of dissolved inorganic arsenic in waters *Analytica Chimica Acta* Volume 1052, 4 April 2019, Pages 65-72 <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.11.023>.

Van den Berg C.M.G., Boussemart M., Yokoi K., Pratono T., Campos M.L.A.M. (1994) Speciation of aluminium, chromium and titanium in the NW Mediterranean. *Marine Chemistry* 45.4 (1994): 267-282.

Vrana B., Allan I.J., Greenwood R., Mills G.A., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J. and Morrison G. (2005) Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(10), 845-868.

Wei T-J, Guan D-X, Hao Y-L, Teng H.H, Yang J-F, Xu Y-Y and Li G. (2022) Analysis of studies on environmental measurements using diffusive gradients in thin-films from 1994 to 2020, *J. Soils Sediments*, March 2022, Vol. 22, 1069-1079.

Yokoi K. and Van den Berg C.M.G. (1991) Determination of titanium in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 245 (1991) 167-176.

Yuan Y., Ding S., Wang Y., Zhang L., Ren M. and Zhang C. (2018) Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta*, 1031, 98-107.

Zhang H. and Davison W. (1995) Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67, 19, 3391-3400.