



## L'échantillonnage intégratif passif des contaminants métalliques

Irstea : A Dabrin, L Dherret, A Yari, B Mathon, C Miège

BRGM : J-P Ghestem, M El Mossaoui, K Gondry, T Laurieux

IFREMER : J-L Gonzalez



*Journée de restitution RSP  
23 mars 2021*

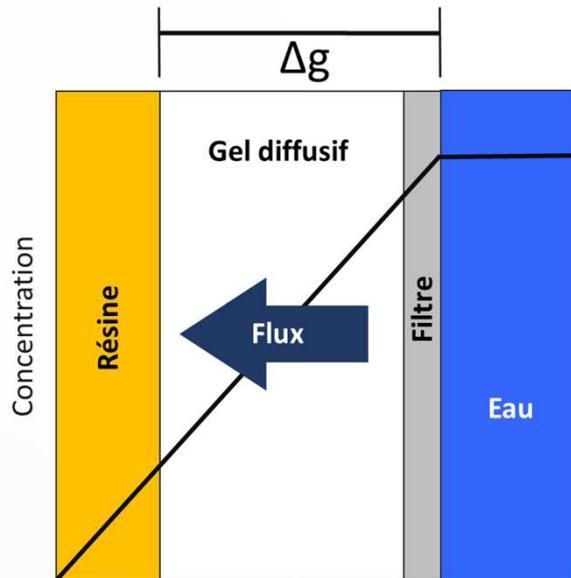


## Diffusive Gradient in Thin films (DGT)



Développé par DGT Research (Lancaster)

## Diffusion « passive » des métaux du milieu vers la résine (Loi de Fick)



### Paramètres liés à l'outil

- Surface de diffusion (fixe)
- Epaisseur du gel de diffusion  $\Delta g$  (fixe)
- ⚠ - Coefficient de diffusion du métal dans le gel

### Paramètres d'exposition

- Durée d'exposition des DGT
- Température : conditionne la valeur du coefficient de diffusion

### Paramètres liés à la méthode d'analyse

- ⚠ - Rendement extraction résine
  - Fonction du métal considéré
  - Variable en fonction de la méthode d'éluion appliquée
  - Données bibliographiques, non disponibles pour certains éléments

Suivi d'un large panel de contaminants inorganiques (21)

Substances prioritaires « DCE »

**Cd, Ni, Pb**

Substances « Etat écologique »

**As, Cu, Zn, Cr,**

Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS)

**Sb, Al, Fe, Mn, Ba, Be, Co, Sn, Mo, Se, Tl, Ti, U, V**

Deux outils sélectionnés



DGT-Chelex

*Métaux chargés positivement ( $\text{Cd}^{2+}$ ...)*



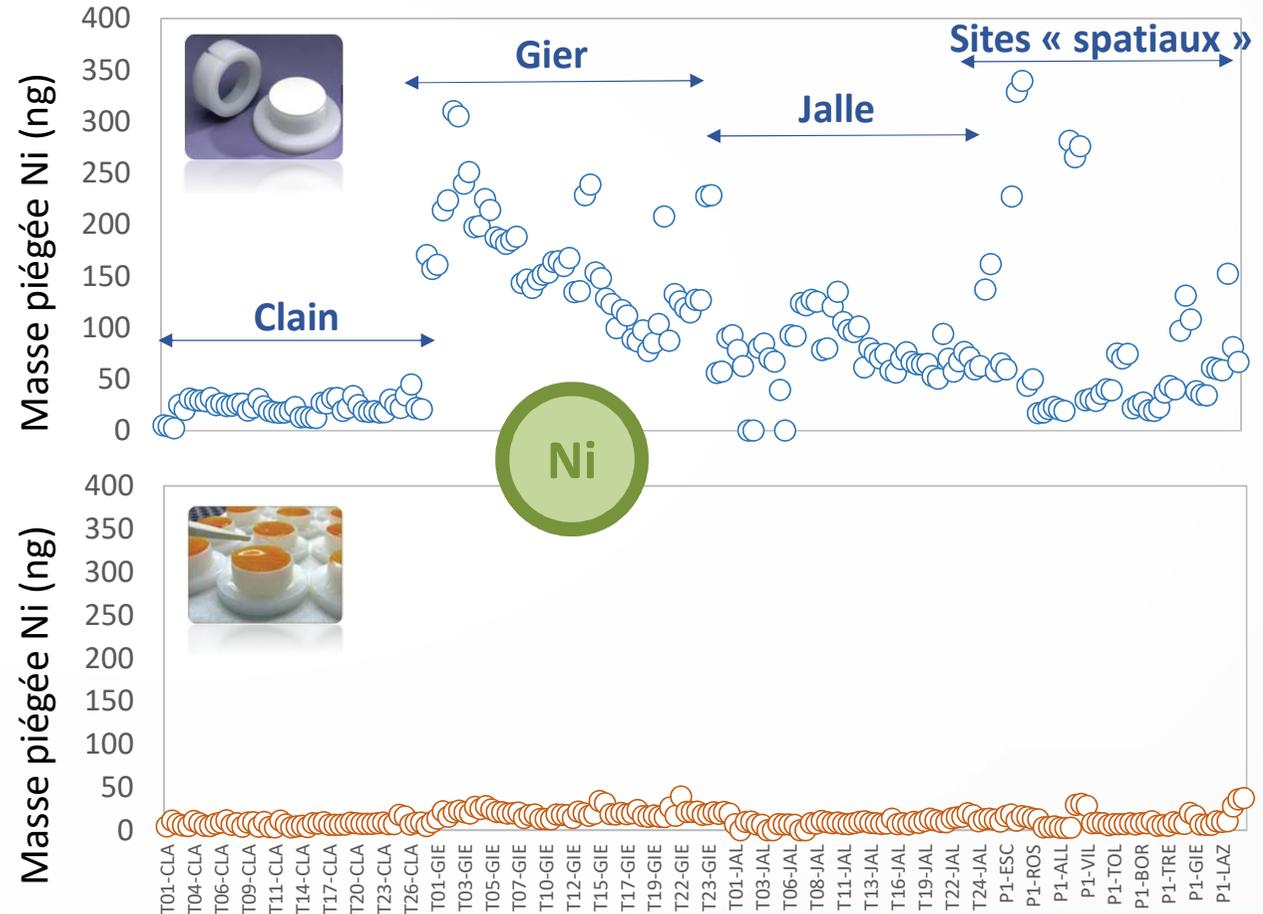
DGT-Ferrihydrite

*Métaux chargés négativement ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ...)*

*Une seule méthode appliquée  
Elution  $\text{HNO}_3$  1M + dosage ICP-MS*

# Quel outil pour quel élément ?

- Confirmation des données bibliographiques ou « constructeurs » : **Ni sur DGT Chelex, As sur DGT ferrihydrite**
- Quelques données non attendues : **Cd, U retenus sur les 2 outils testés**
- Acquisition de données pour des éléments peu/pas référencés : **Tl, Be sur les DGT ferrihydrite**
- Non piégé par les deux outils : **Sn**



En fonction :

- Des éléments les mieux captés par un des deux outils
- Du piégeage des éléments *in-situ* (conditions contrastées, concentrations environnementales)
- Et/ou données disponibles (coefficient de diffusion, ...)

DGT-Chelex



Métaux DCE : **Cd, Ni Pb**



Métaux état écologique : **Zn, Cu**

SPAS : **Co, Al, Fe, Mn**

DGT-Ferrihydrite



Métaux état écologique : **As**

SPAS : **Mo, V, Se, Sb**



**Cr, U**

SPAS : **Ba, Ti, Be, Tl**

Manque de données disponibles  
 (coefficient de diffusion,  
 rendement d'extraction...)



1

**Blancs non quantifiés dans DGT = déclinaison de la LQ analytique**

*Eaux continentales*



**LQ ponctuel**

Cd = 10 ng/L  
 Pb = 50 ng/L  
 As = 50 ng/L

*Eaux marines / littorales*



**LQ ponctuel\***

Cd = 100 ng/L  
 Pb = 500 ng/L  
 As = 500 ng/L

**LQ DGT**

*Pour 14 jours d'exposition*



Cd = 0,4 ng/L  
 Pb = 2 ng/L  
 As = 5 ng/L

m = masse piégée sur outil  
 $\Delta g$  = épaisseur du gel (0,09 cm)  
 t = temps (**14 jours**)  
 A = surface de l'outil (3,14 cm<sup>2</sup>)  
 D = coefficient de diffusion (à 25°C)

**Gain LQ  
 10 à 28 fois**



**Gain LQ  
 100 à 280 fois**



\*Dégradation LQ (dilution 10x pour s'affranchir des effets de la matrice salée) – pas de prise en compte ici de méthodes lourdes de complexation/extraction

2

**Blancs quantifiés dans DGT = détermination d'une LQ prenant en compte les blancs**



**Bruit de fond : DGT Chelex Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn et Ba**

*Eaux continentales*



**LQ ponctuel**

Cr = 100 ng/L

Zn = 1000 ng/L

Ni = 100 ng/L

*Eaux marines / littorales*



**LQ ponctuel\***

Cr = 1000 ng/L

Zn = 10 000 ng/L

Ni = 1000 ng/L

**LQ DGT**

*Pour 14 jours d'exposition*



**Cr = 30 ng/L**

**Zn = 800 ng/L**

**Ni = 40 ng/L**

**Gain LQ  
< 0 à 4 fois**



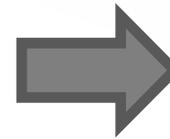
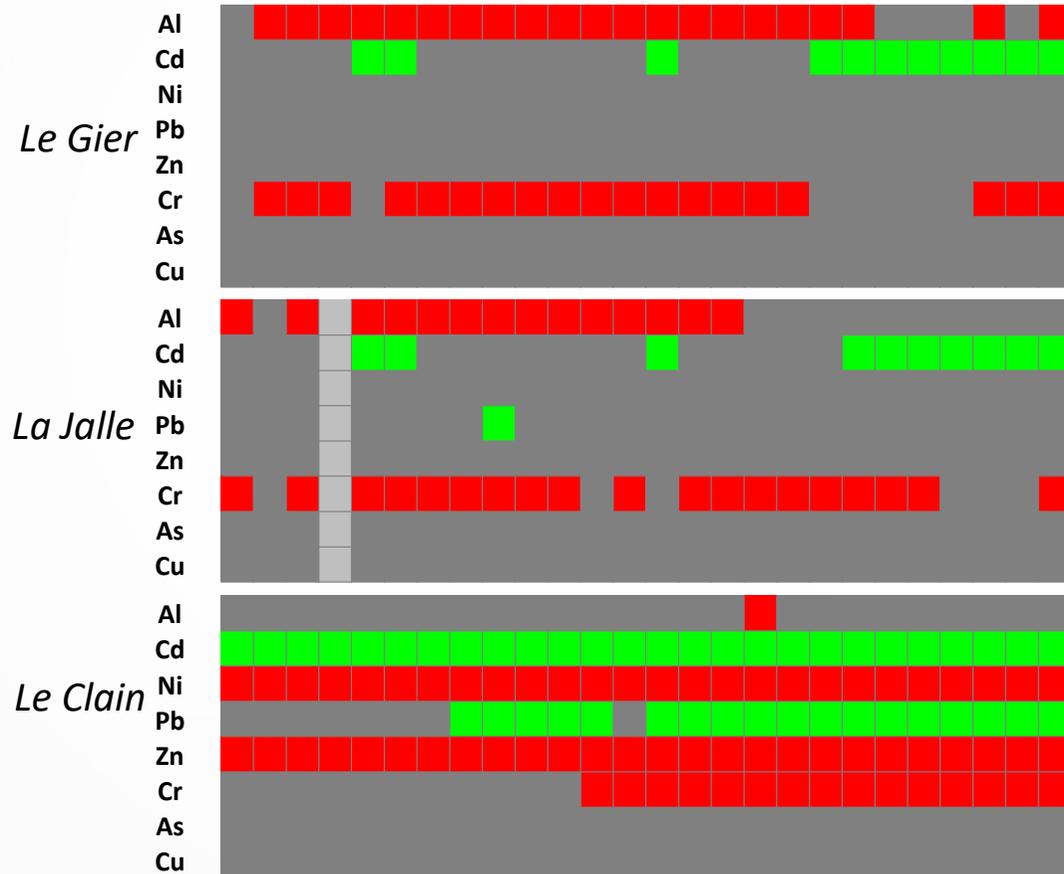
**Gain LQ  
3 à 40 fois**



*\*Dégradation LQ (dilution 10x pour s'affranchir des effets de la matrice salée)*

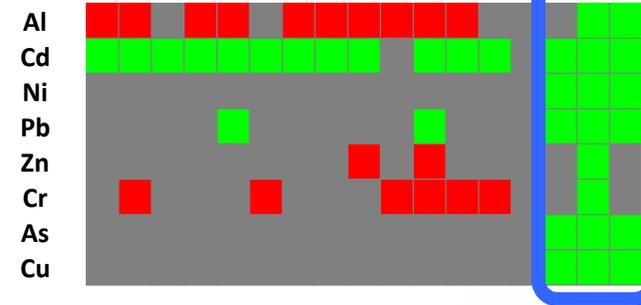
# Gain et perte en terme de fréquence de quantification (pour 14 jours d'exposition)

Temporel - 26 semaines de suivi



- Gain
- Identique
- Perte

Sites spatiaux (17)



Sites marins

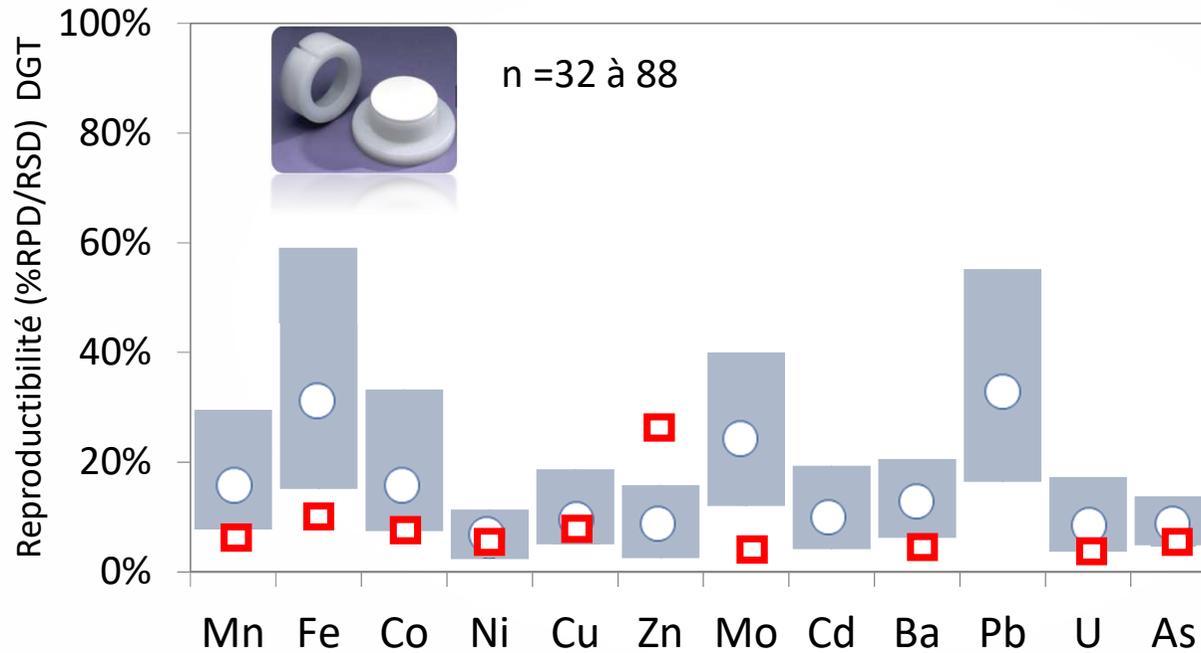


Gain systématique en milieu littoral/marin (tous les métaux)

- Gain de signal pour **Cd** et **Pb** dans les milieux avec de faibles niveaux
- Perte d'information pour les éléments présentant un bruit de fond dans l'outil (**Al, Zn, Cr**)

## Faut-il prévoir des réplicats de DGT exposés *in situ* ?

75% des données



- Ordre de grandeur similaires
- Pas d'obligation de déployer plusieurs DGT (dispersion similaire au ponctuel)
- Duplicat/triplicat : robustesse du résultat (pour éléments avec risque de contaminations des blancs, dégradation outil)

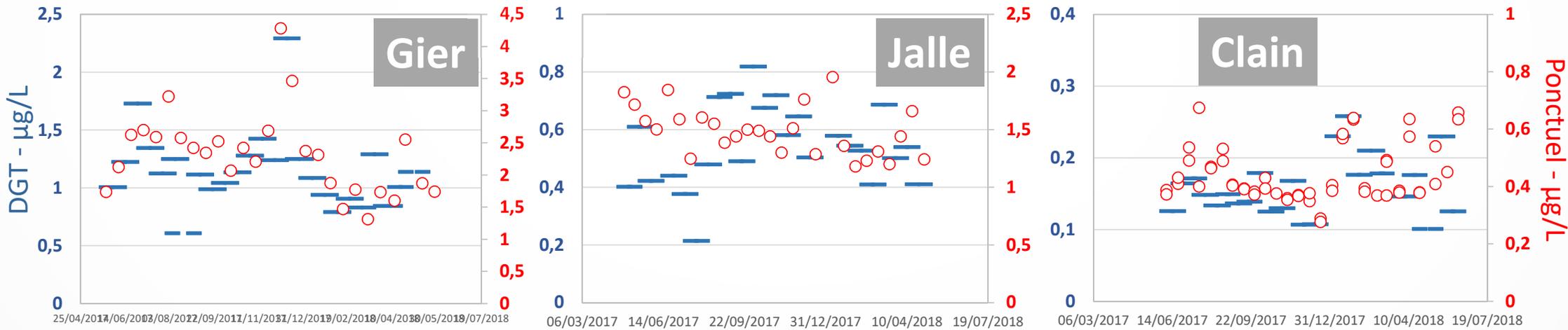


Données de répétabilité d'échantillonnage ponctuel en eau de surface (site de la Durance aux Mees), **n=10 sur deux heures**

\* Rapport Aquaref, Ghestem J.P. et al., 2009  
 « Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine »



Filtré 0,45 µm

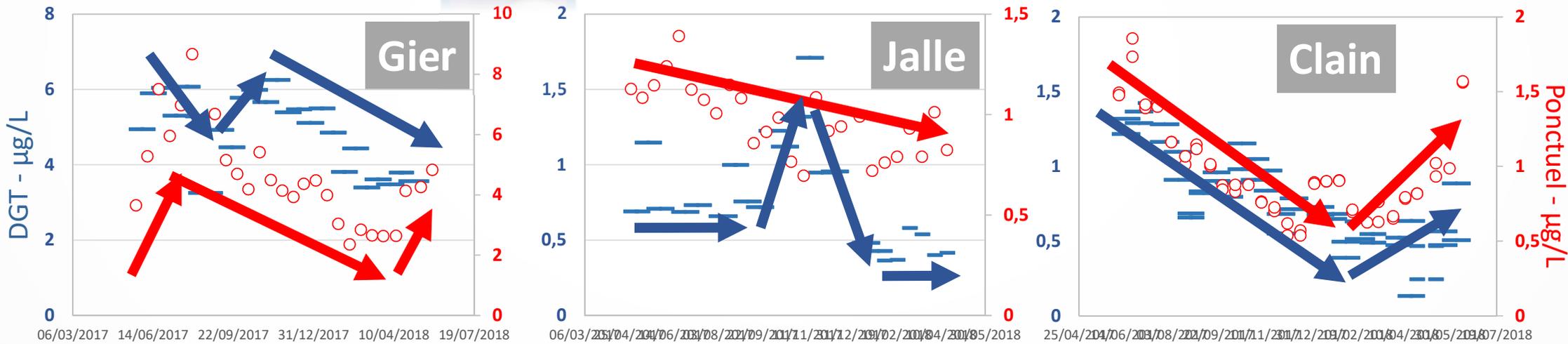


- Dynamiques temporelles relativement en adéquation entre DGT et ponctuel pour Ni

As



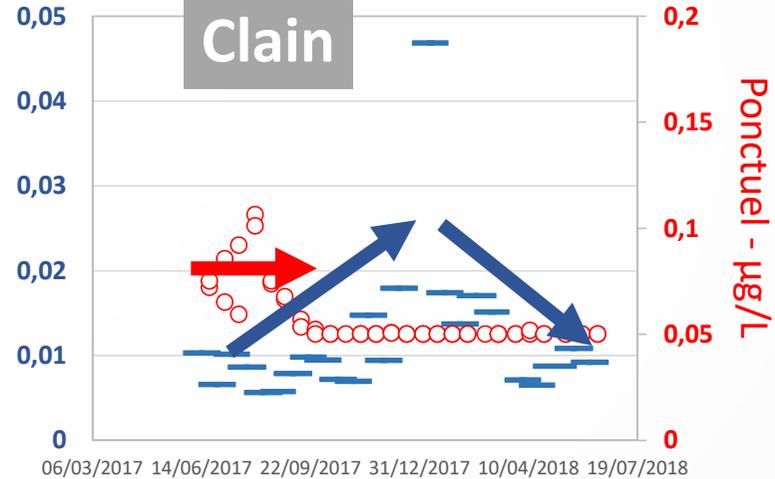
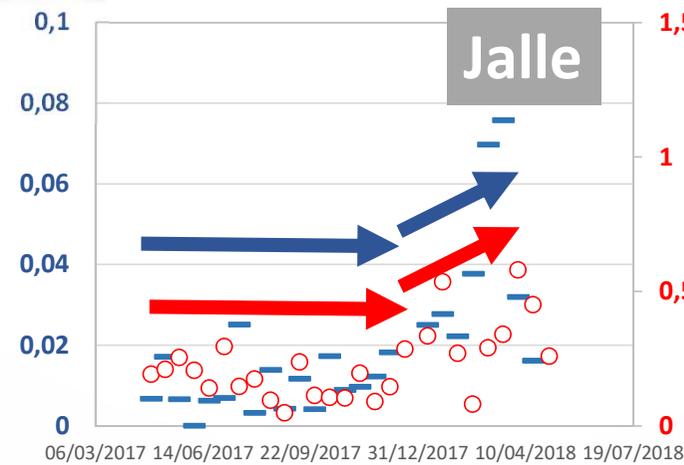
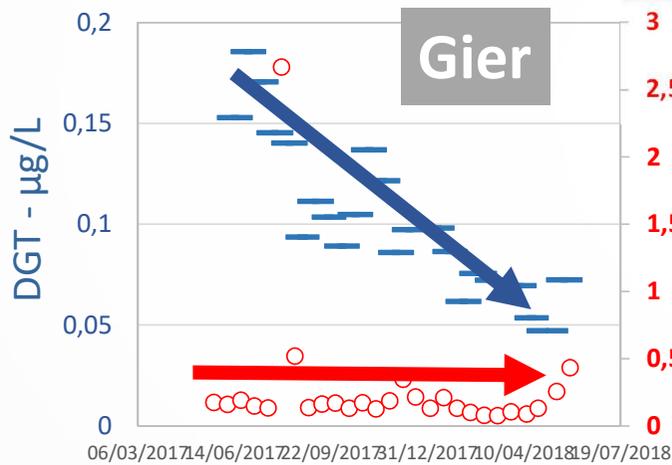
Filtré 0,45 µm



- Identification d'une dynamique différente entre ponctuel et DGT sur le site de la Jalle et Gier
- Dynamiques temporelles en adéquation entre DGT et ponctuel pour As (Clain)

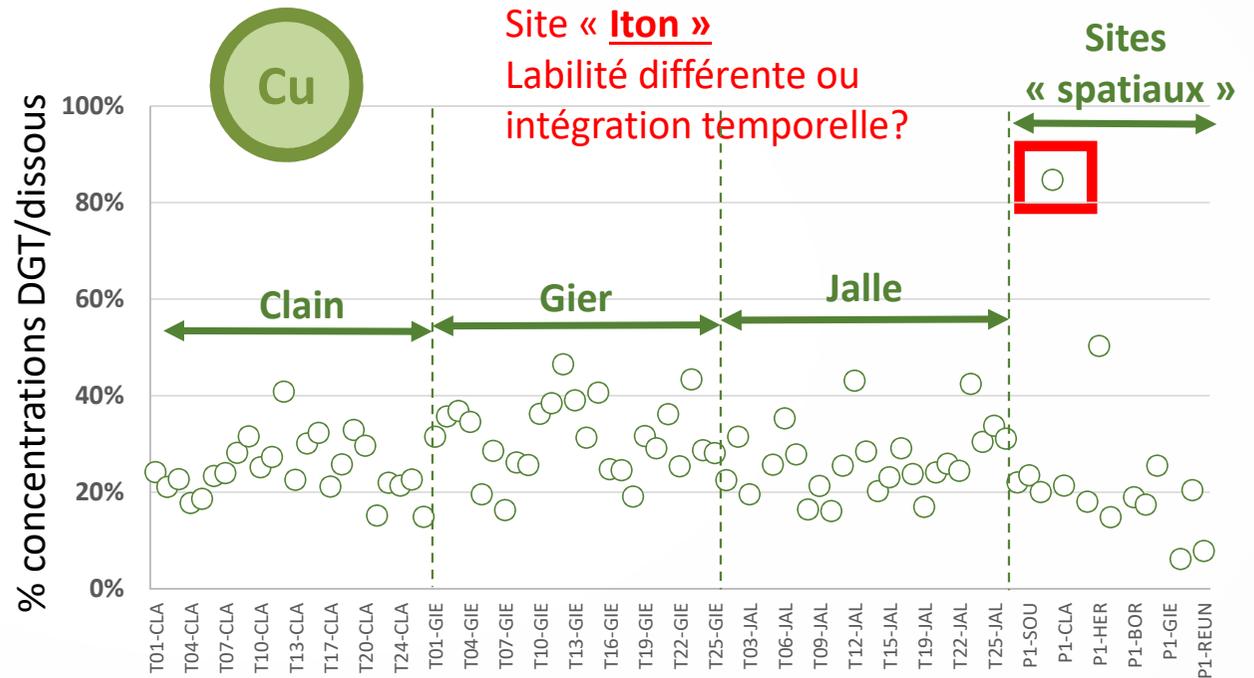
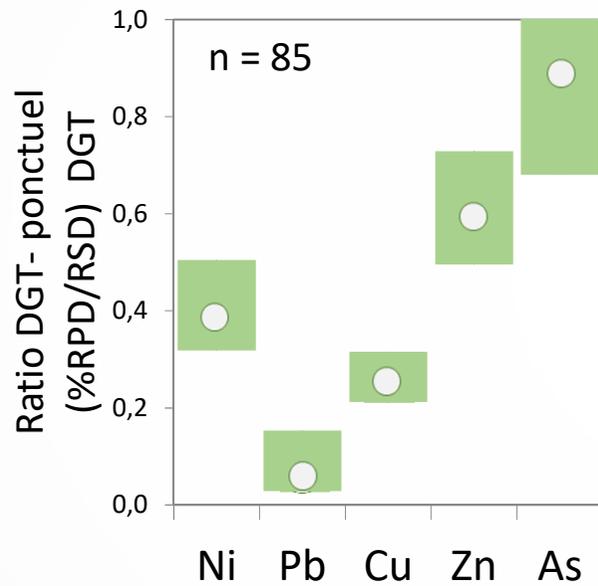


Filtré 0,45 µm



- Identification d'une dynamique différente entre ponctuel et DGT sur le site du Gier
- Dynamique temporelles en adéquation entre DGT et ponctuel pour Pb (Jalle)
- Gain d'information sur le Clain (abaissement des LQ)

# Quelle fraction échantillonnée ?



75% des données

Médiane

- Fraction dissoute échantillonnée variable en fonction de l'élément considéré.
- Variabilité de cette fraction semble peu variable sur un même site au cours du temps (x2).

# Quelle fraction dissoute échantillonnée ?



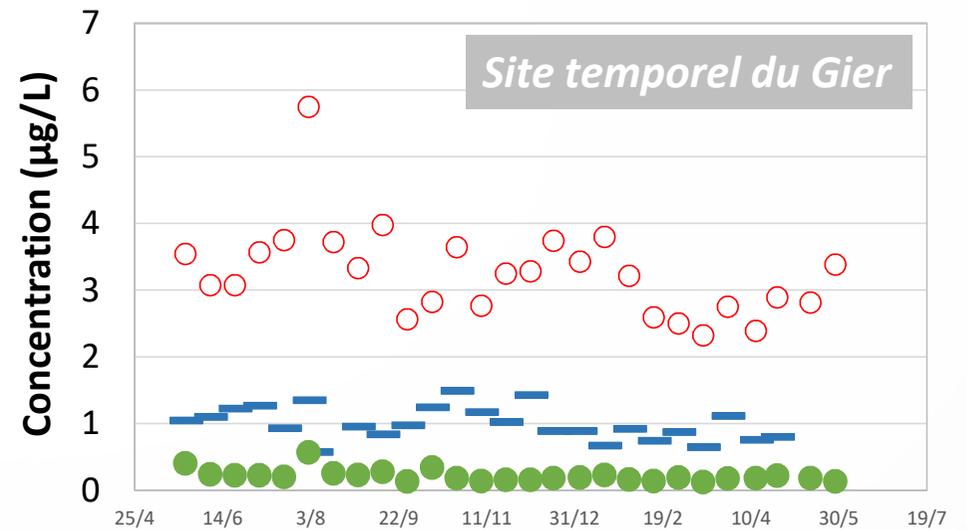
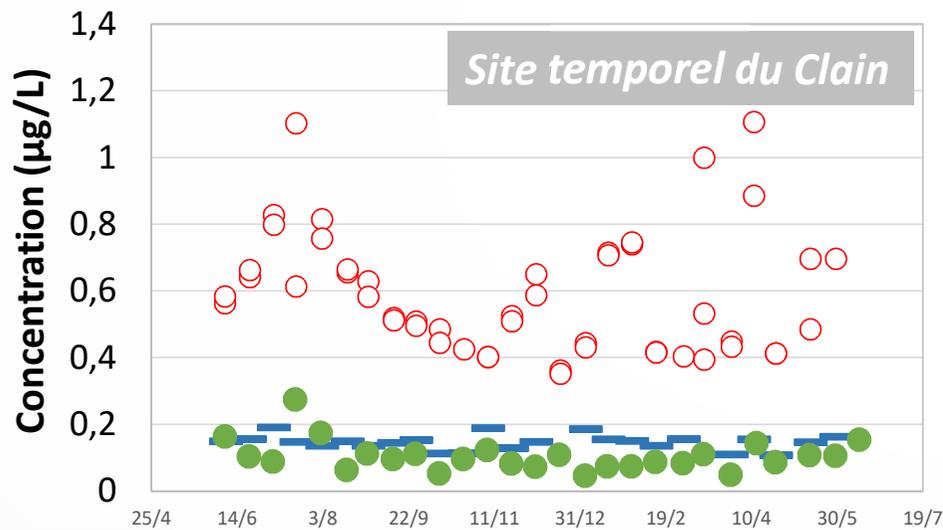
**Modèle BLM**

Biotic Ligand Model



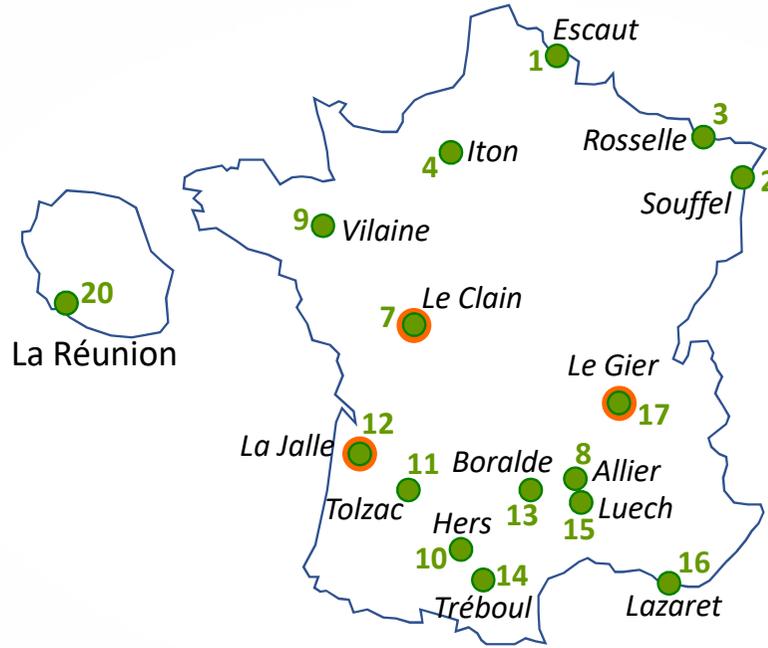
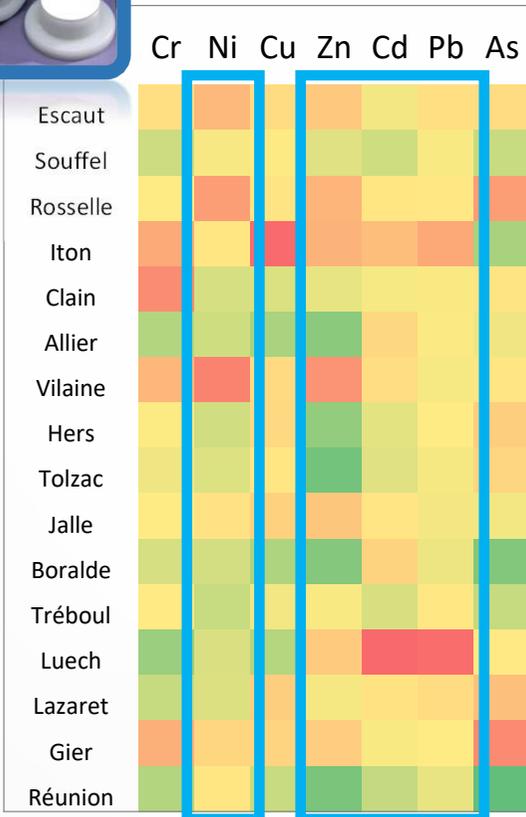
*Concentration du métal « disponible » vis à vis des organisme aquatiques.*

*Estimée à partir de la composition chimique de l'eau et concentration dissoute de élément considéré.*

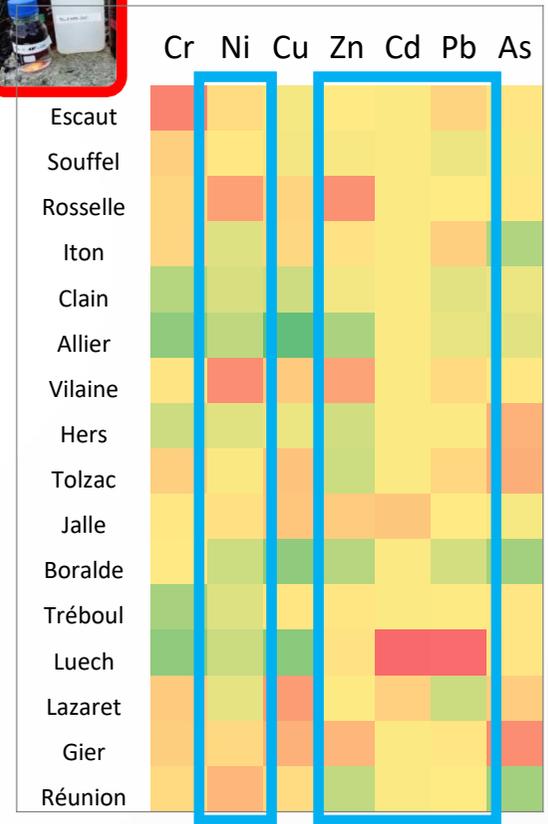


- Concentrations DGT plus en adéquation avec le modèle BLM que les concentrations ponctuelles.

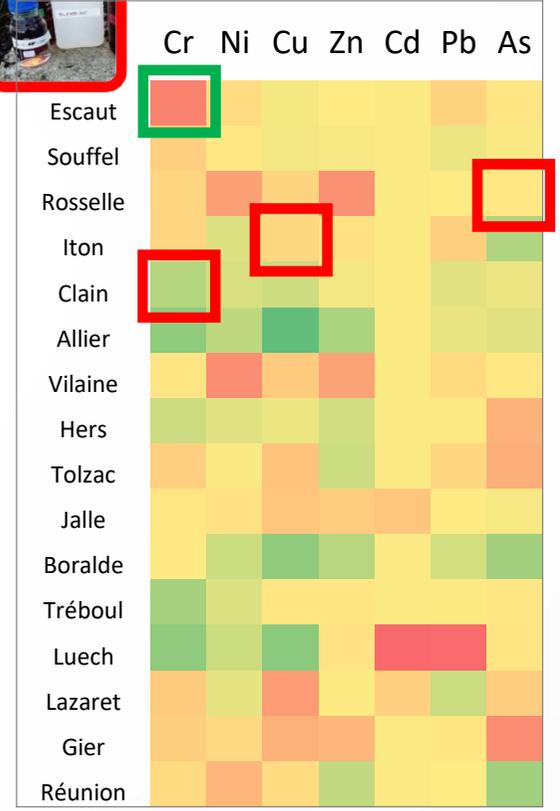
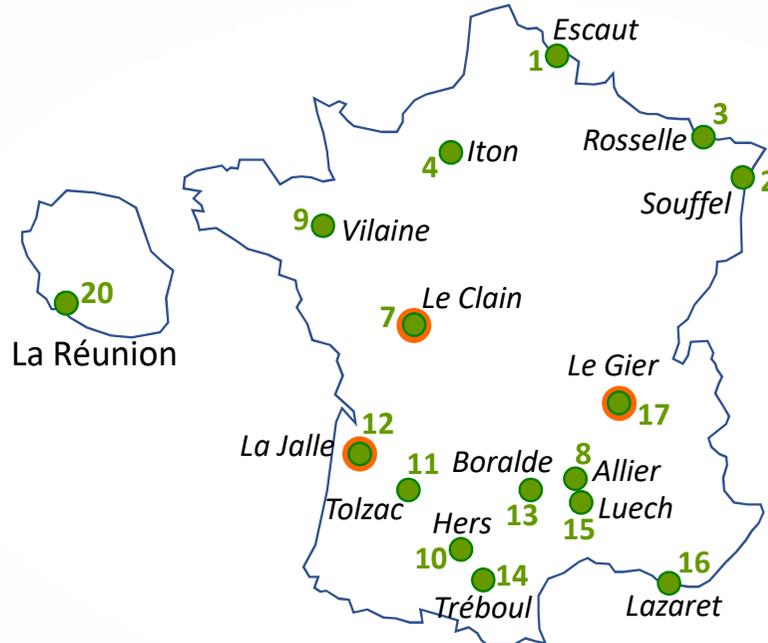
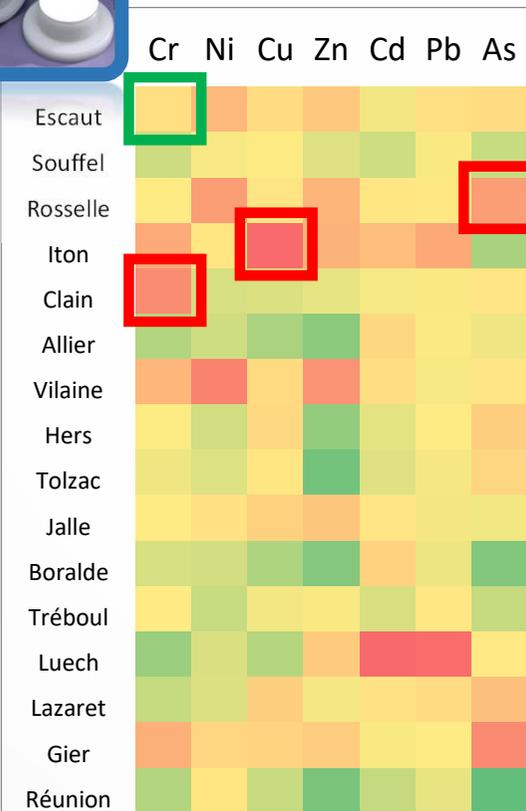
# Fraction échantillonnée et classement relatif des sites



Classement relatif des sites identiques : **Ni**  
**Zn, Cd et Pb**



# Quelle fraction échantillonnée et classement relatif des sites



Classement relatif des sites qui diffèrent avec des sites qui ressortent par DGT contrairement à ponctuel dissous : **Cr, Cu, As**

Site ne ressort pas avec DGT contrairement au ponctuel dissous : **Cr**

### Peu de pertes d'outils lors des campagnes

- Taux de récupération de 95%

### Réplicats

- Pas indispensable de déployer des réplicats

### Limites de quantification

- LQ des laboratoires adaptées aux exigences réglementaires actuelles
- LQ améliorées avec peu de gain en terme de fréquence de quantification (As, Cu...)
- Gains limités pour éléments présents dans l'outil (Al, Zn, Co...)
- Amélioration des LQ pour les eaux de mer et facilité d'analyse

### Des besoins métrologiques

- Pour certains éléments
- Rendements d'extraction et coefficients de diffusion

### Dynamiques temporelles

- Faible variation des concentrations sur une année (pour 3 sites suivis)
- Tendances temporelles DGT similaire ou contrastée selon site/élément

### Fraction échantillonnée par la DGT

- Selon l'élément considéré,  $C_{DGT} = 10$  à  $100$  % de la concentration dissoute totale
- Concentration DGT-Cu est plus proche d'une concentration disponible (BLM) pour les organismes aquatiques que la concentration dissoute totale

### Position Aquaref

Quelle plus value de l'outil DGT pour la surveillance réglementaire actuelle ?

#### Littoral/eaux de Mer : gain en sensibilité

- Simplification des opérations d'échantillonnage, conditionnement, stabilisation échantillons ponctuels in situ
- Simplification des étapes longues et contraignantes d'extraction-pré-concentrations de gros volumes (salle blanche)



#### Continental : plus value limitée

Fraction DGT plus pertinente pour un diagnostic environnemental ?



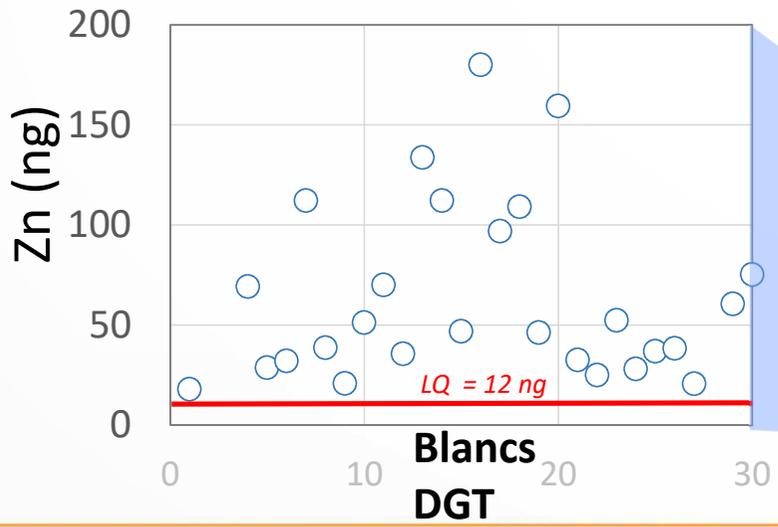


Merci pour votre attention

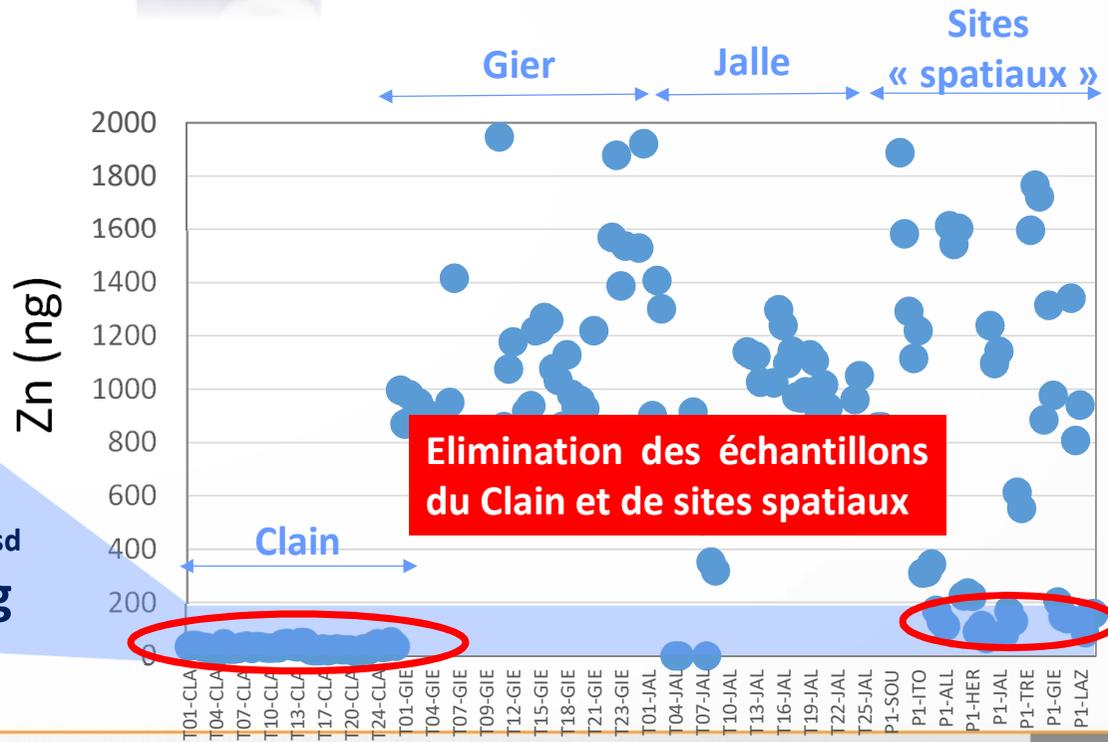
2

**Blancs DGT quantifiés = détermination d'une LQ à partir des blancs**

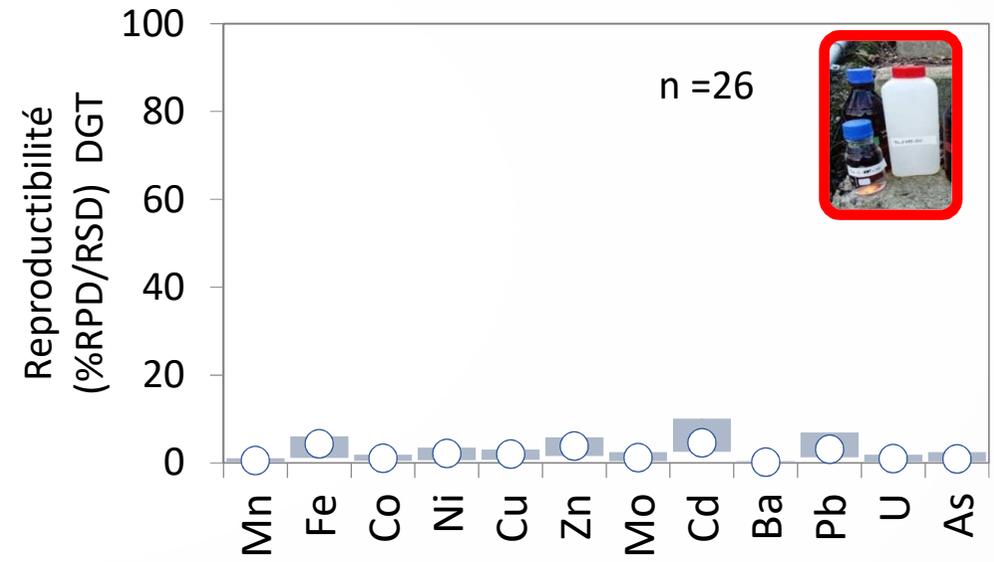
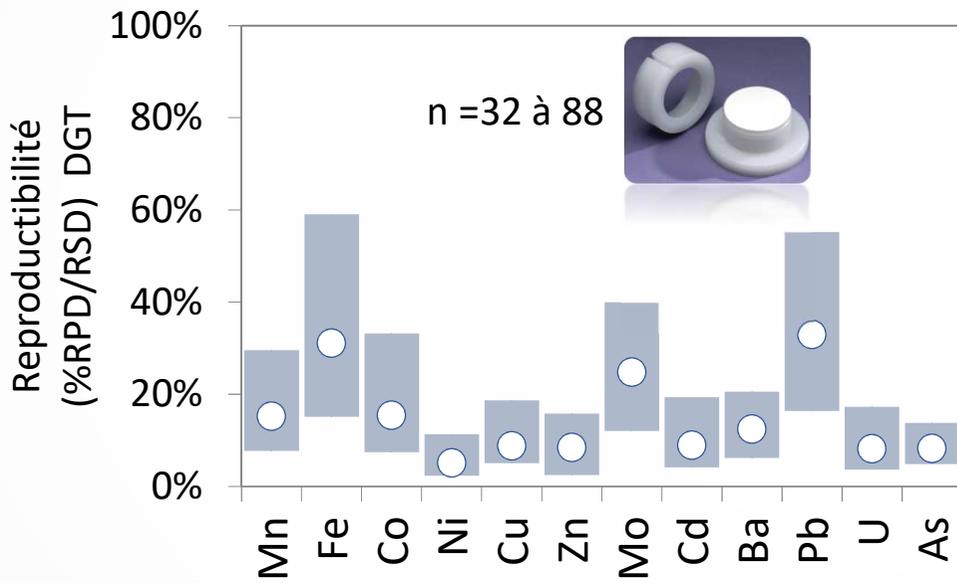
**LQ = Moyenne des blancs + 3 x écart-type des blancs**



**Bruit de fond : DGT Chelex Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn et Ba**



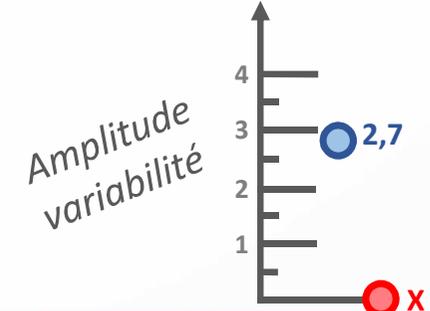
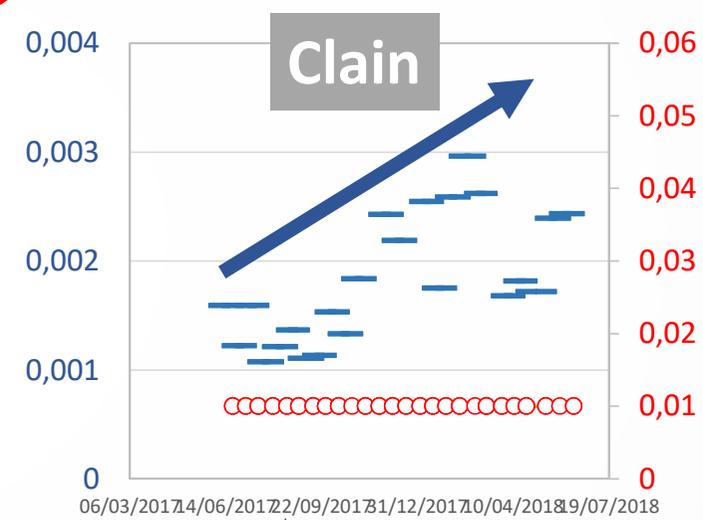
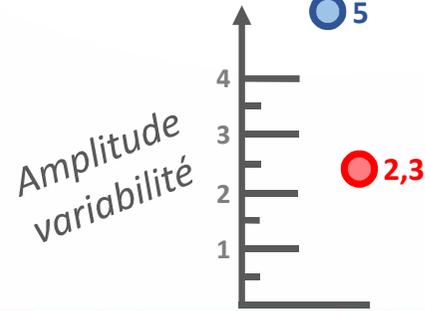
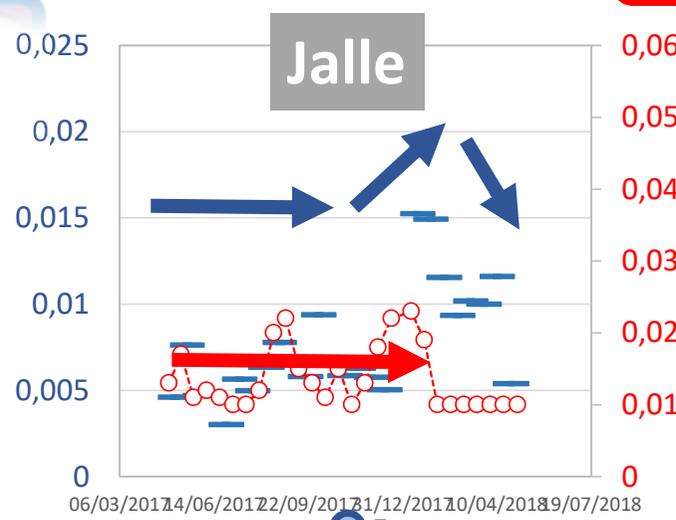
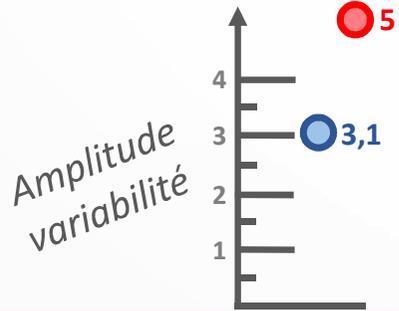
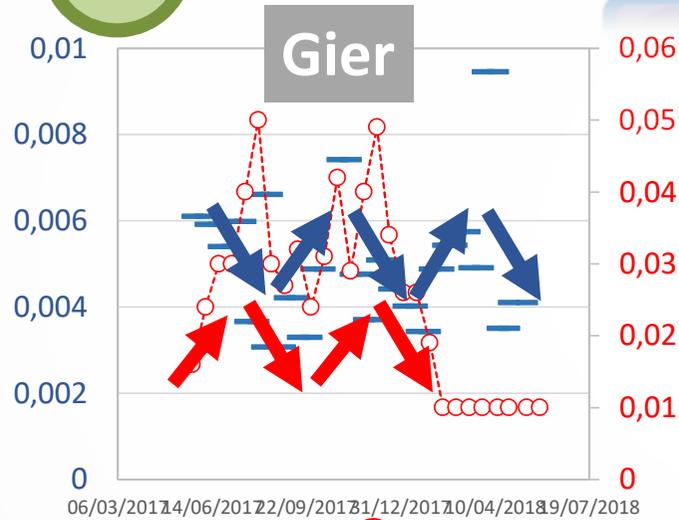
# Faut-il prévoir des répliquats de DGT exposés *in situ* ?



75% des données  
 Médiane

# Dynamique temporelle des concentrations

**Cd**



# Dynamique temporelle des concentrations



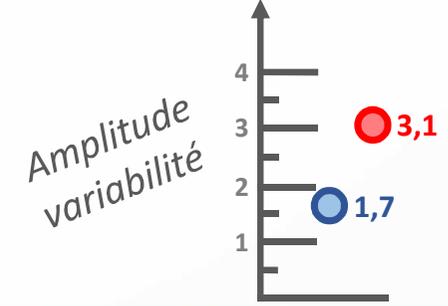
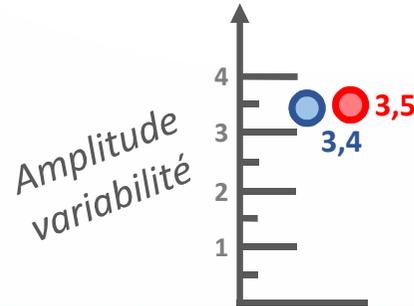
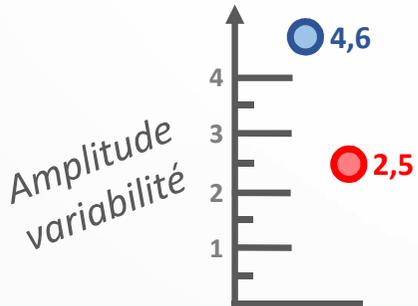
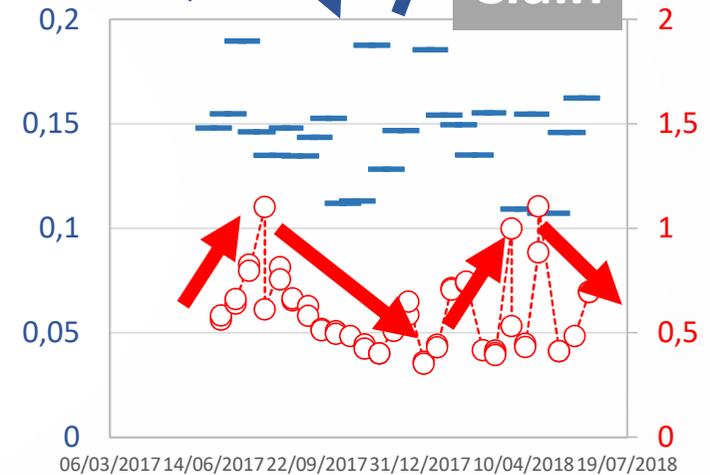
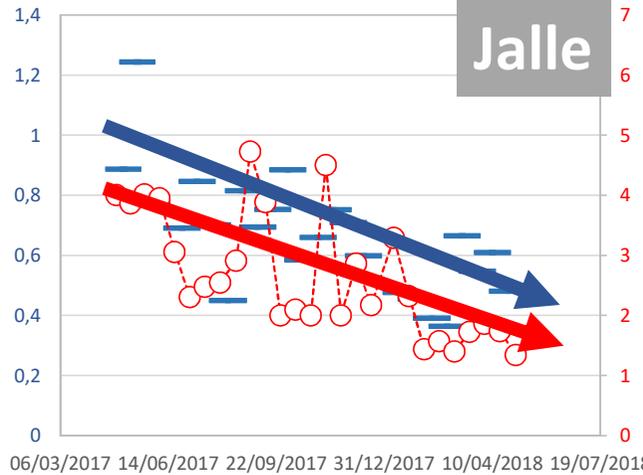
**Gier**



**Jalle**



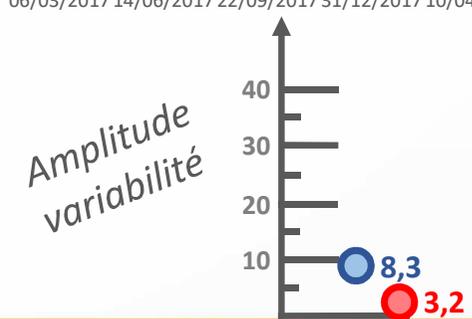
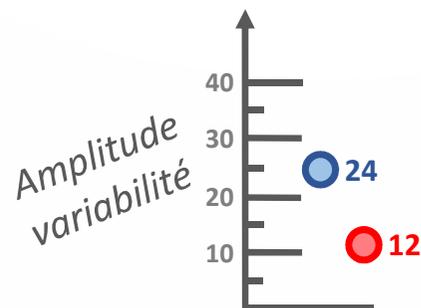
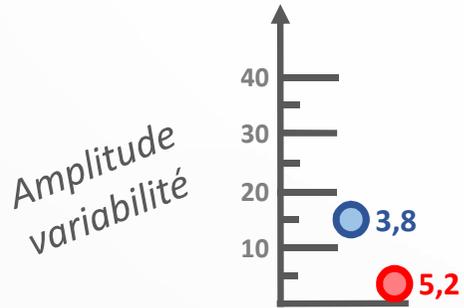
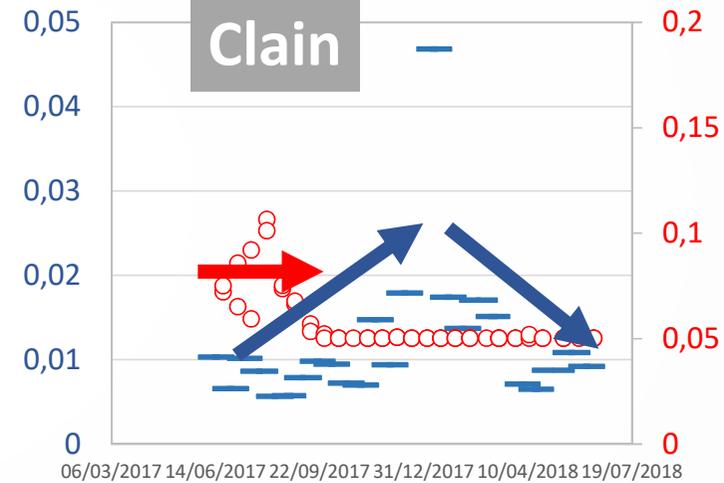
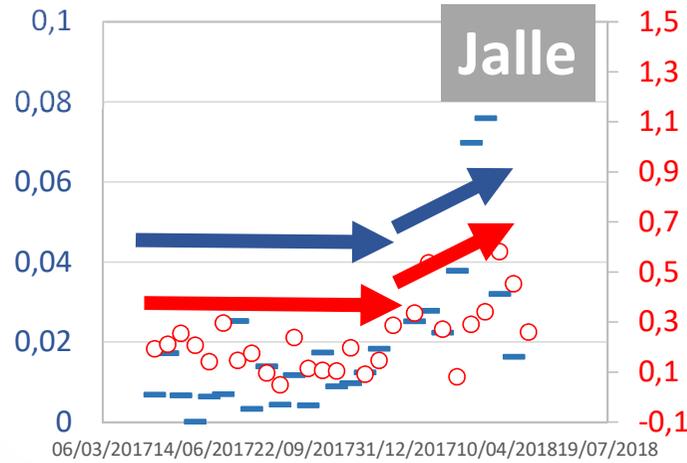
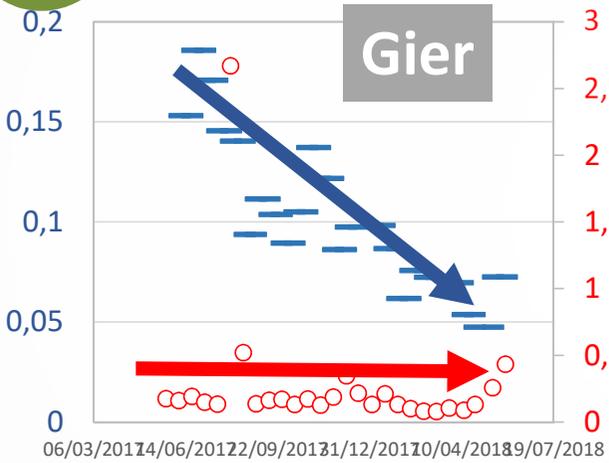
**Clain**



# Dynamique temporelle des concentrations



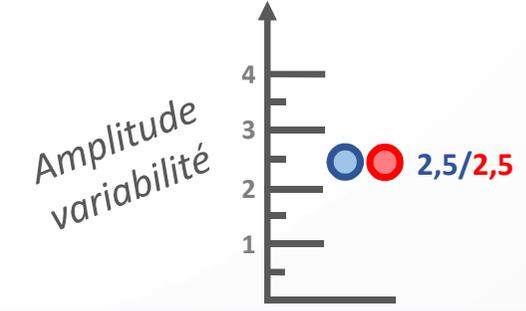
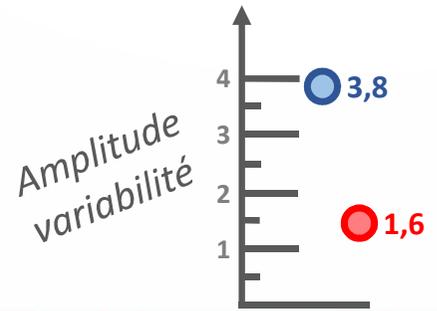
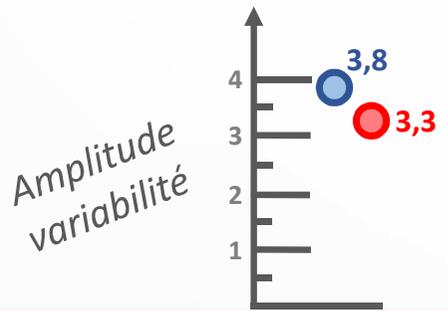
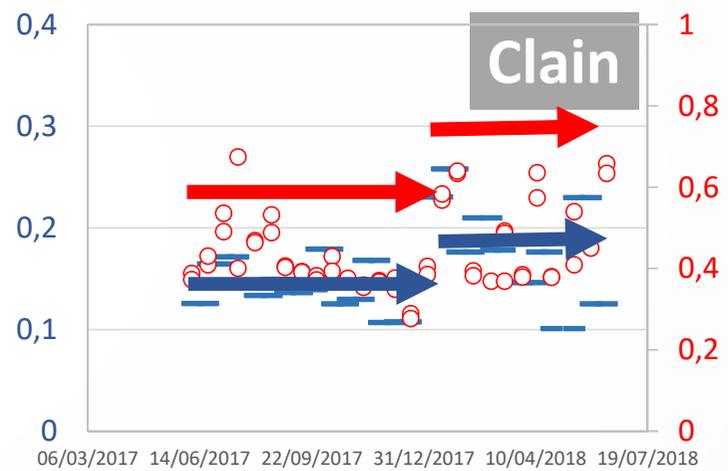
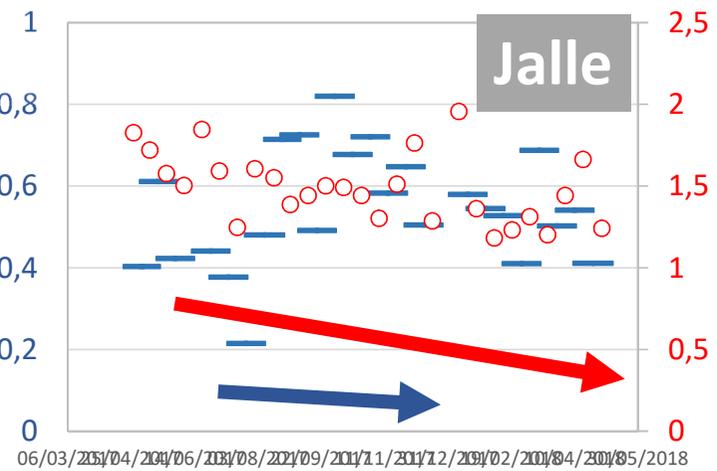
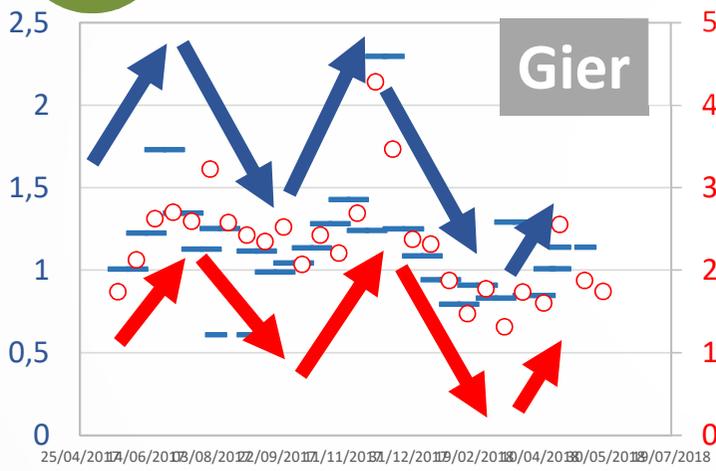
Pb



# Dynamique temporelle des concentrations



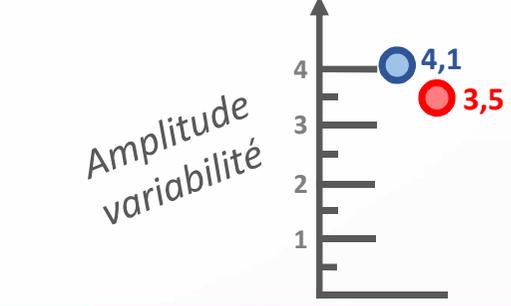
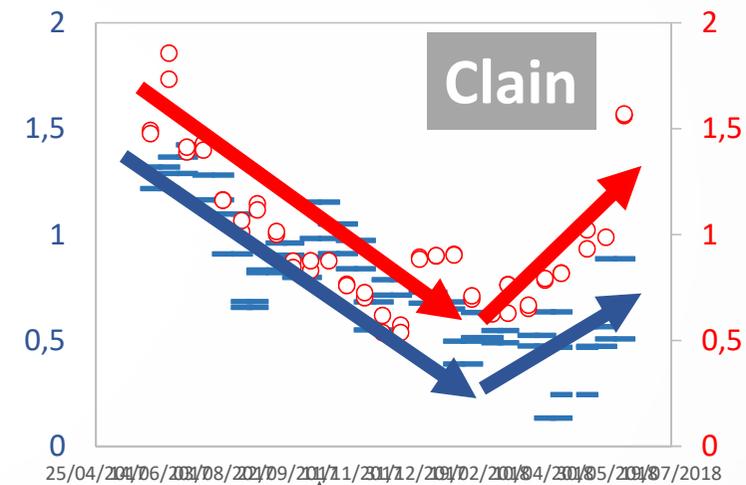
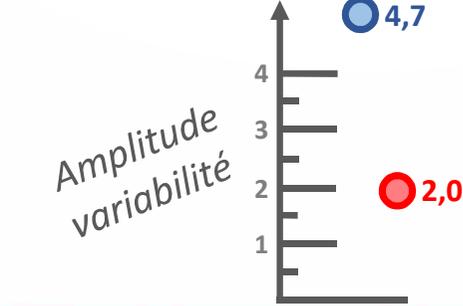
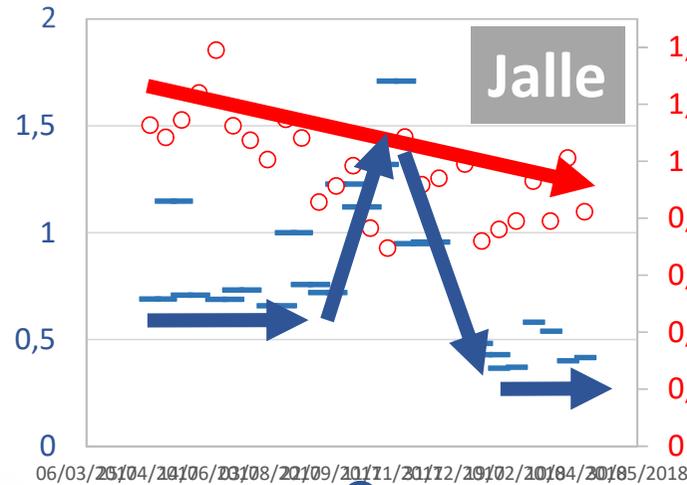
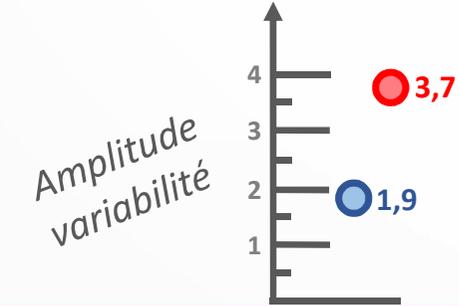
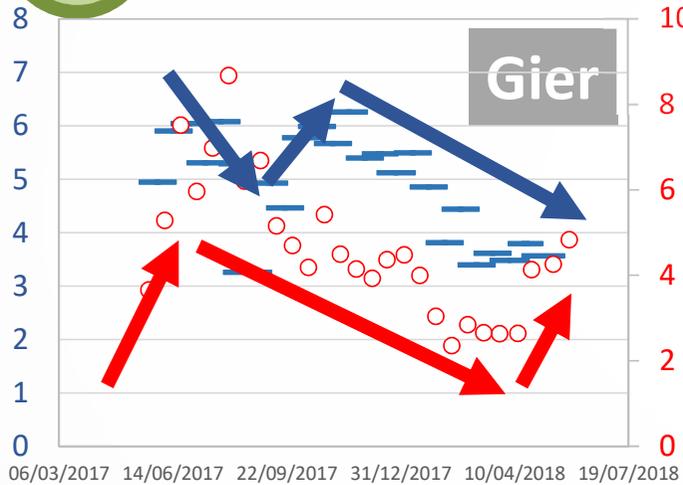
Ni



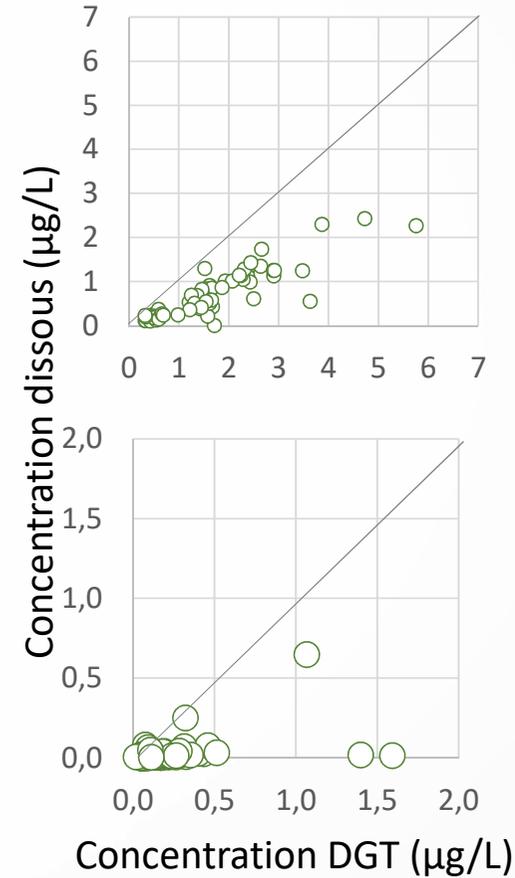
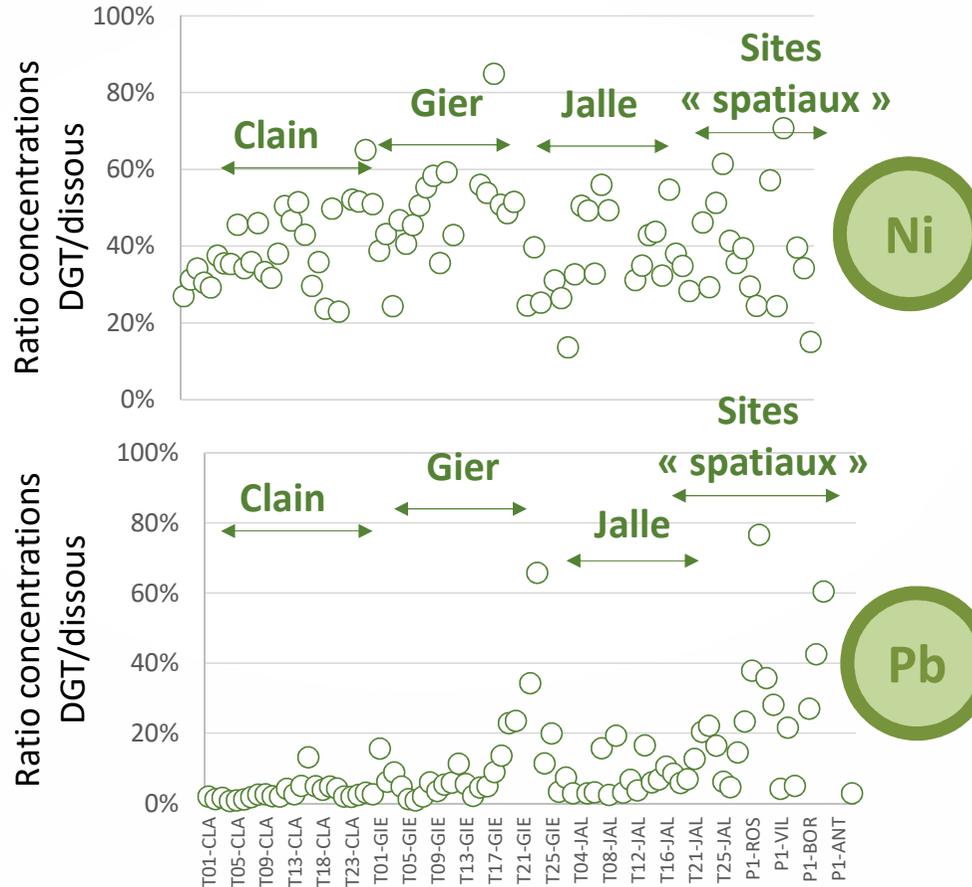
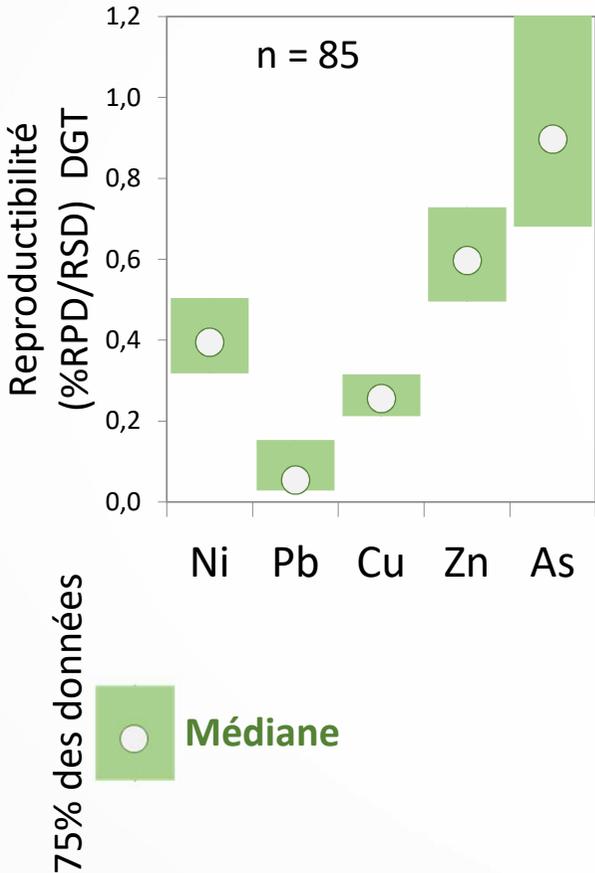
# Dynamique temporelle des concentrations



As



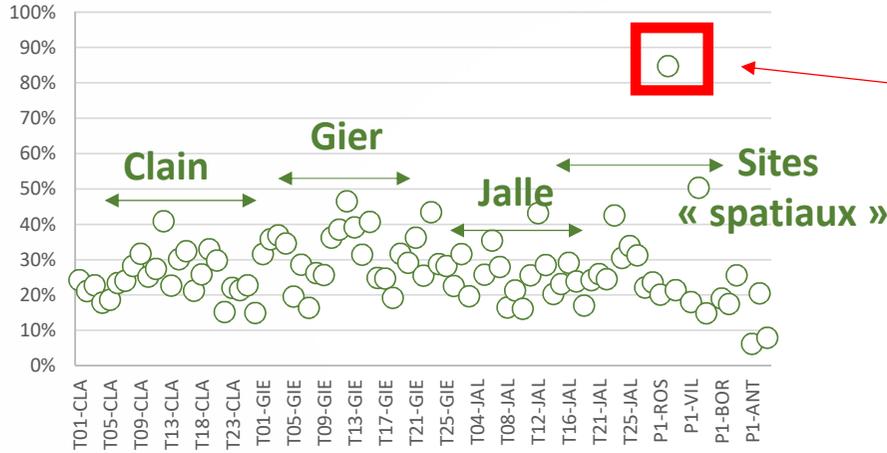
# Quelle fraction échantillonnée et classement relatif des sites



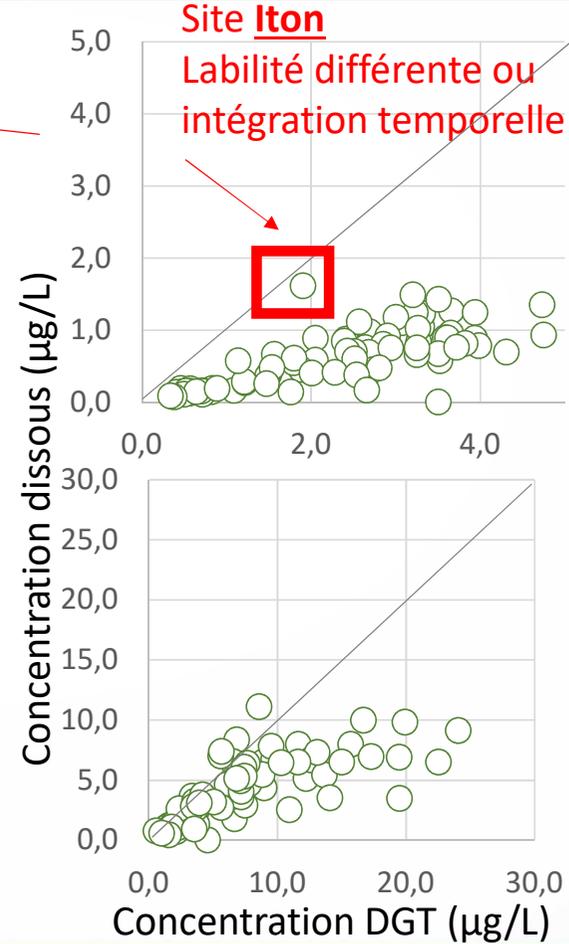
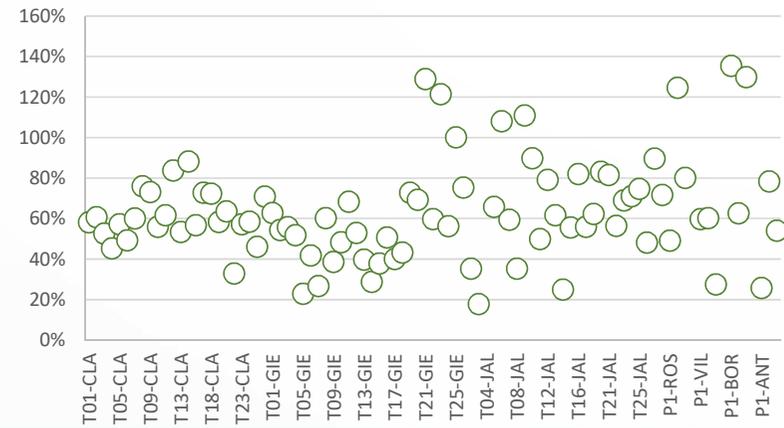
# Quelle fraction échantillonnée et classement relatif des sites

Cu

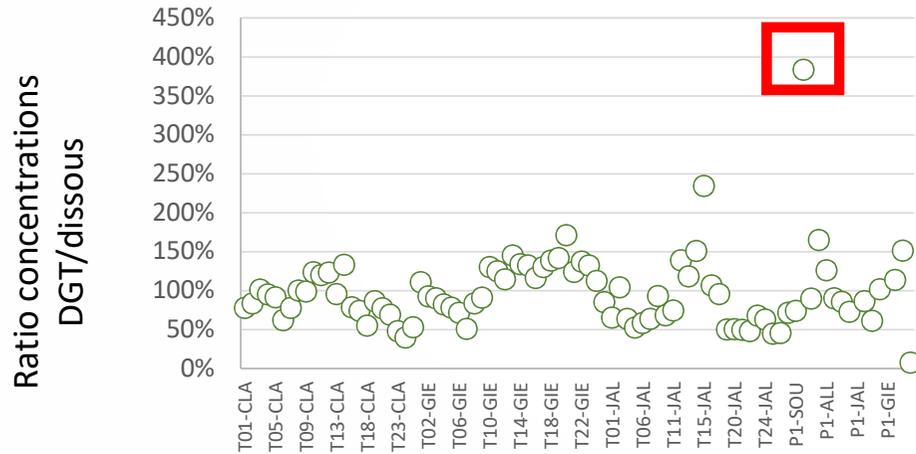
Ratio concentrations  
DGT/dissous



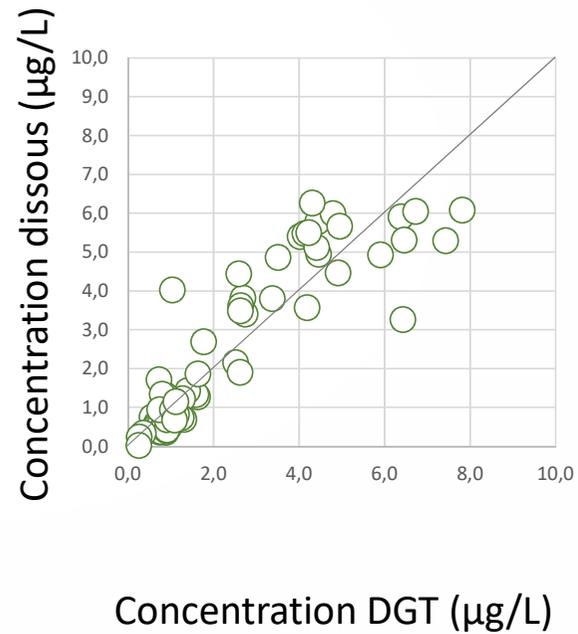
Zn



Site **Rosselle**  
 Labilité différente et/ou  
 intégration temporelle



Labilité différente temporelle et inter-sites  
 = Labilité différente et/ou intégration temporelle



# Quelle fraction dissoute échantillonnée ?

