

APPLICATION DE LA DGT POUR LA QUANTIFICATION DE METAUX DISSOUS LABILES DANS L'EAU

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante	Davison, W.; Zhang, H., <i>In situ</i> speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels. <i>Nature</i> 1994 , 367, 546-548.
Code SANDRE de la méthode^[N1]	

Généralités

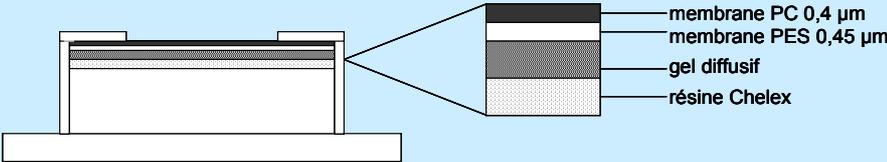
Nom de la famille de substances	Métaux : Ag, Al, Se, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn.
Codes SANDRE des substances^[N2]	Argent : 1368 Aluminium : 1370 Sélénium :1385 Cadmium :1388 Cobalt :1379 Chrome :1389 Cuivre : 1392 Fer : 1393 Manganèse : 1394 Nickel : 1386 Plomb : 1382 Zinc : .1383
Type de dispositif	Technique du gradient de diffusion en couche mince. Diffusive Gradient in Thin film (DGT)
Matrice analysée	Eaux douces, eaux marines, eaux usées
Principe et Théorie	<p>Le dispositif de gradient de diffusion en couche mince ("Diffusive Gradient in Thin film", DGT) est composé d'un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une phase fixante (résine Chelex), un hydrogel de diffusion et un gel de polycarbonate (Figure 1). Il permet l'extraction et la concentration in situ des métaux dissous "labiles".</p> 

Figure 1 : schéma de montage d'un dispositif DGT

Fraction échantillonnée

Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine. C'est la diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, qui détermine la cinétique d'accumulation sur la résine.

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

$$C_{lab} = \frac{M\Delta g}{tAD}$$

où M est la masse de cation métallique concentré sur la résine et déterminée après analyse, Δg est l'épaisseur du gel, t le temps d'exposition, A la surface de gel exposée, et D le coefficient de diffusion du métal dans le gel.

Les DGT échantillonnent les métaux dissous sous forme dite "labile".

Les métaux dissous en solution se trouvent sous forme ionique libre, ou sous forme de complexes inorganiques ou organiques. L'ensemble des complexes métalliques de la solution peut diffuser dans le gel du DGT. Les cations métalliques se fixent de façon irréversible à la résine chelex. Les complexes qui se dissocient au cours de leur migration dans le gel diffusif, donnent lieu à un cation qui se fixe sur la résine. Ces complexes sont dits « labiles » et sont mesurés par le DGT. Un complexe labile est donc un complexe dont la cinétique de dissociation-reformation est rapide. La fraction organique labile est donc plus ou moins importante en fonction des propriétés du cation métallique et de la nature, ainsi que de la concentration, des ligands organiques présents dans le milieu [1]

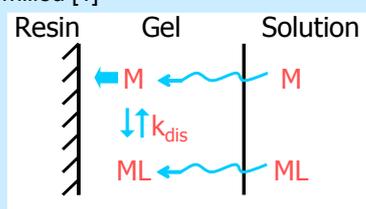


Figure 2 : principe de fonctionnement. M : métal libre. L ligand, k_{dis} constante cinétiques de dissociation du complexe ML

Les caractéristiques du DGT conditionnent également le type de complexes échantillonnés en plus du métal libre et inorganique. Par exemple, plus l'épaisseur de gel de diffusion est importante, plus probable sera la dissociation des complexes à l'intérieur du gel. Plus le gel sera densément polymérisé, moins les complexes formés avec des molécules organiques de type humique pourront y pénétrer.

Il existe principalement deux types de gels pour une utilisation en milieu aquatique : les gels non restrictifs (en polyacrylamide) et les gels restrictifs, plus densément polymérisés.

Protocole analytique

Préparation, exposition et conservation des dispositifs et des échantillons

Conditionnement, et préparation des échantillonneurs

- Nature la phase réceptrice	Résine Chelex 100
- PRC utilisé(s)	NON

- Préparation et conservation avant exposition

Les dispositifs DGT peuvent être achetés prêts à l'emploi, les gels commercialisés peuvent être restrictif ou non restrictifs [2]. Si les résines et les gels sont achetés à part, le montage de la DGT se fait au laboratoire en conditions propres (sous une hotte à flux laminaire, gants). Il s'agit d'installer sur la base du support la résine, le gel, puis un filtre de protection en polyethersulfone (qui protège le gel) et un filtre de protection en polycarbonate (qui limite le biofilm) puis de fermer l'ensemble avec la bague scellante (Figure 3).

Le support et la bague scellante peuvent être réutilisés, après les avoir nettoyés dans l'acide 1M, puis rincés à l'eau ultrapure

Les DGT sont conservés dans des sachets plastiques propres, avec une goutte de solution de NaNO_3 0,01M, au froid (4°C). Ils peuvent être conservés jusqu'à un mois en conditions très propres.



Figure 3 : DGT en cours de montage

Remarque : La résine et le gel peuvent également être fabriqués en laboratoire, mais il faut pour cela disposer d'une salle blanche pour éviter toute contamination. De plus, dans le cas où l'on utilise d'autres gels, il est impératif de mesurer les coefficients de diffusion au laboratoire avant toute utilisation in situ.

Exposition des échantillonneurs

- Durée
- Disposition (colonne d'eau ou sédiment, description du dispositif contenant les échantillonneurs)
- Conditions (vitesse du courant, T°, conductivité, etc.)
- Contrôle qualité (blancs d'exposition)
- Précautions particulières

Quelques heures à quelques jours (jusqu'à un mois)

Les DGT fixés sur un support exempt de métal sont immergés dans la colonne d'eau. En milieu marin, les DGT sont positionnés au sein de la masse d'eau, à la profondeur souhaitée, reliée à une bouée lestée [3]. En rivière, le support est maintenu à partir de la berge ou d'un ponton, ou il peut être posé sur le sol pour les plus petites rivières.

La température de l'eau doit être mesurée, au minimum lors de la mise en place et de la récupération des dispositifs.

De façon à éviter la formation d'une couche limite d'eau au voisinage du gel, il est recommandé de mettre les dispositifs dans un milieu bien agité.

Une ou plusieurs DGT sont préparés, et exposés à l'air lors de la manipulation pour la mise à l'eau. Ces "blancs terrain" permettent de contrôler les possibles contaminations lors de la préparation, du transport et du déploiement des DGT.

Plusieurs "blancs laboratoire" (DGT montés, puis démontés le jour de la mise à l'eau) sont aussi analysés pour chaque série.

Sans objet

Récupération et élution/dialyse de la phase réceptrice

- Récupération
- Extraction
- Elution
- Dialyse
- Purification (cartouche, nature et volume du solvant d'élution, évaporation)
- Autres

Les DGT sont récupérés avec des gants, rincés à l'eau ultra-pure, placés dans des boîtes ou sachets en plastique propres et ramenés au laboratoire.

Dans les conditions "ultra propres", la résine de chaque DGT est retirée, placée dans un tube en polyéthylène et élue pendant au moins 24h avec 1 ml d'acide nitrique suprapur 1M.

Sans objet

Sans objet

Sans objet

Analyse

Technique analytique utilisée (Référence de la publication, de la norme ou de la fiche méthodologique Aquaref utilisée)	La méthode analytique pour mesurer les métaux contenus dans l'éluat acide de la résine est celle de la mesure des métaux dans les eaux. Selon les possibilités analytiques du laboratoire, l'éluat est analysé par ICP-MS (NF EN ISO 17294), ICP-AES (NF EN ISO 11885), ou absorption atomique four graphite (NF EN ISO 15586)
Correction par les rendements	Un coefficient d'éluat est appliqué lors de l'évaluation de la masse de métal accumulé. Ce coefficient est de 0,8 pour tous les métaux sauf pour le cadmium (1) et le plomb et le fer (0,7)
Effets de matrice	Non
Dilution - Autres	L'éluat est dilué avant analyse au volume et au pourcentage d'acidité nécessaires pour la technique utilisée

Etalonnage et validation

Etalonnage des dispositifs en laboratoire - Schéma et fonctionnement du dispositif d'étalonnage - Taux d'échantillonnage - Coefficients de diffusion	<p>L'étalonnage des DGT standard n'a pas à être réalisé au laboratoire. Les paramètres de calibration ont été établis au préalable par le fournisseur [2].</p> <p>Sans objet : c'est le coefficient de diffusion qui déterminent le taux d'échantillonnage.</p> <p>Donnés par le fournisseur [2]. Un "facteur de concentration" peut être évalué par la formule</p> $\frac{M}{C_{lab} \cdot t} = \frac{AD}{\Delta g}$ <p>Le tableau ci-dessous présente les coefficients de diffusion et les facteurs de concentration (FC) évalués pour une DGT standard (gel non restrictif d'une épaisseur de 0,78 mm avec filtres de protection) à 25° dans un milieu bien agité</p> <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th></th> <th>Ag</th> <th>Al</th> <th>Cd</th> <th>Co</th> <th>Cr</th> <th>Cu</th> <th>FE</th> <th>Mn</th> <th>Ni</th> <th>Pb</th> <th>Zn</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>D (x10⁻⁶ cm²/s)</td> <td>14,11</td> <td>4,75</td> <td>6,09</td> <td>5,94</td> <td>5,05</td> <td>6,23</td> <td>6,11</td> <td>5,5</td> <td>5,77</td> <td>8,03</td> <td>6,08</td> </tr> <tr> <td>FC (en mL/j)</td> <td>39,9</td> <td>13,4</td> <td>17,2</td> <td>16,8</td> <td>14,3</td> <td>17,6</td> <td>17,3</td> <td>15,5</td> <td>16,3</td> <td>22,7</td> <td>17,2</td> </tr> </tbody> </table>		Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	FE	Mn	Ni	Pb	Zn	D (x10 ⁻⁶ cm ² /s)	14,11	4,75	6,09	5,94	5,05	6,23	6,11	5,5	5,77	8,03	6,08	FC (en mL/j)	39,9	13,4	17,2	16,8	14,3	17,6	17,3	15,5	16,3	22,7	17,2
	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	FE	Mn	Ni	Pb	Zn																										
D (x10 ⁻⁶ cm ² /s)	14,11	4,75	6,09	5,94	5,05	6,23	6,11	5,5	5,77	8,03	6,08																										
FC (en mL/j)	39,9	13,4	17,2	16,8	14,3	17,6	17,3	15,5	16,3	22,7	17,2																										
Evaluation des paramètres d'étalonnage in situ	<p>Pour chaque métal, le coefficient de diffusion dans le gel non restrictif à 25°C (D_{25°) est donné par le fournisseur. Le processus de diffusion dépend de la température d'exposition. Le coefficient de diffusion D est donc calculé de la manière suivante [4] :</p> $\log D = \log D_{25^\circ} \left(\frac{273+T}{298} \right) + \frac{1,37023(T-25) + 8,36 \cdot 10^{-4}(T-25)^2}{109+T}$ <p>Pour un gel restrictif, le coefficient de diffusion est calculé en appliquant un facteur 0,83 au coefficient de diffusion d'un gel non restrictif.</p>																																				
Niveau de validation selon Norman	Niveau 3																																				
Calculs d'incertitude	La relation entre la concentration dans l'éluat C_e et le temps d'exposition est donnée par																																				

$$C_e = Vf_e M = Vf_e C_{labile} \frac{AD}{\Delta g} t$$

Avec C_e la concentration en métal mesurée dans l'éluat, f_e le facteur l'éluat, V le volume de l'éluat, Δg l'épaisseur du gel, t le temps d'exposition, A la surface de gel exposée, et D le coefficient de diffusion du métal dans le gel.

L'estimation de la pente de la relation entre C_e et t permet donc d'évaluer une concentration labile C_{lab} . La concentration à $t = 0$ est donnée par les mesures dans les "blanc laboratoire".

Utiliser des réplicats et des durées différentes de déploiement permet de plus d'évaluer un écart-type sur C_{labile} qui prenne en compte la répétabilité des DGT et l'éventuelle variation de la contamination dans le milieu échantillonné (Figure 4). La concentration intégrée dans le temps est estimée par :

$$C_{lab} = p \cdot \frac{\Delta g}{Vf_e AD}$$

où p est la pente de la relation entre C_e et la durée d'exposition. L'écart-type sur C_{lab} est donnée par

$$\Delta(C_{lab}) = \Delta(p) \cdot \frac{\Delta g}{Vf_e AD}$$

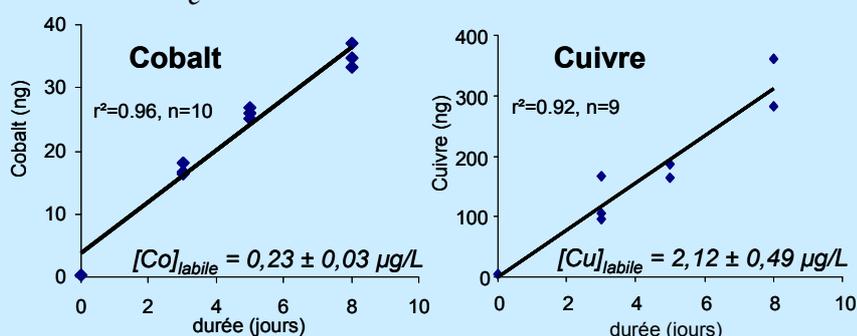


Figure 4 : Cuivre et cobalt accumulés au cours du temps, sur la résine de 9 DGT déployées directement en Seine, en juillet 2002. [5]

Intercalibration

Limites et développements ultérieurs

La principale incertitude sur la mesure DGT est liée à la couche limite d'eau au voisinage de la résine. Son évaluation in situ est théoriquement possible en utilisant des gels d'épaisseur différente sur un même site [6]. Nous travaillons actuellement à sa mise en œuvre pratique sur site.

Contacts

Auteurs Institut Adresse mail

Catherine Gourlay-Francé, Emmanuelle Uher
Cemagref – UR HBAN
catherine.gourlay@cemagref.fr; emmanuelle.uher@cemagref.fr

Partenaires

Ifremer

Références

- (1) Tusseau-Vuillemin, M.-H.; Gilbin, R.; Taillefert, M., A dynamical model to characterize labile metal complexes collected with Diffusion Gradient in Thin films devices. *Environmental Science and Technology* **2003**, 37, (8), 1645-1652.
- (2) www.DGTresearch.com.
- (3) Gonzalez, J.-L.; Guyomarch, J.; Vuillemin, R.; Masset, J.-F. In *Application des techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE) pour le suivi de la contamination chimique*

en milieu marin., Séminaire échantillonneurs passifs et méthodes alternatives de prélèvement, CEMAGREF, Cestas, 2008.

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

(5) Tusseau-Vuillemin, M. H.; Gourlay, C.; Lorgeoux, C.; Mouchel, J. M.; Buzier, R.; Gilbin, R.; Seidel, J. L.; Elbaz-Poulichet, F., Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Science of the Total Environment* **2007**, 375, (1-3), 244-256.

(6) Warnken, K. W.; Zhang, H.; Davison, W., Accuracy of the diffusive gradients in thin-films technique: Diffusive boundary layer and effective sampling area considerations. *Analytical Chemistry* **2006**, 78, (11), 3780-3787.