

Université de Limoges

École Doctorale Gay Lussac - Sciences pour l'Environnement (ED 523)

GRESE - Groupement de Recherche Eau Sol Environnement

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Chimie

Présentée et soutenue par
Delphine Devillers

Le 23 octobre
2017

Fiabilisation de la quantification des éléments traces cationiques et anioniques par la technique d'échantillonnage passif DGT en milieu aquatique naturel

Thèse dirigée par Gilles GUIBAUD, Rémy BUZIER et Adeline CHARRIAU

JURY :

Rapporteurs

M. Gabriel Billon, Professeur

Université de Lille 1

M. Jean-Marie Mouchel, Professeur

Université Pierre et Marie Curie

Examineurs

Mme Véronique Deluchat, Professeur

Université de Limoges

M. Pierre-François Staub, Docteur

Agence française pour la biodiversité

Mme Emmanuelle Uher, Docteur

Université Pierre et Marie Curie

Invités

M. Gilles Guibaud, Professeur

Université de Limoges

M. Rémy Buzier, Maître de Conférence

Université de Limoges

Mme Adeline Charriau, Maître de Conférence

Université de Limoges



Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de trois années de travail personnel mais qui a aussi impliqué de nombreuses personnes que je souhaiterais remercier ici.

Je voudrais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, Gilles Guibaud, Rémy Buzier et Adeline Charriau de m'avoir fait confiance du début à la fin de la réalisation de cette thèse et d'avoir su m'accompagner et me guider de la meilleure manière qu'il soit. Gilles, merci pour tes recadrages et tes conseils avisés. Ton expérience et ton savoir ont été déterminants dans la réalisation de cette thèse, mais également ton soutien moral ; à chaque petite baisse de régime ou de moral de ma part, tu as su me rebooster pour que je reparte en flèche. Rémy, ton accompagnement a été précieux. Toujours très disponible et présent au début quand il le fallait, tu m'as laissé plus d'autonomie par la suite et je sors grandie de ces trois années de thèse. J'ai beaucoup apprécié tes retours sur mon travail, toujours avisés, précis et rigoureux comme je les aime, mais aussi encourageants. Adeline, merci d'avoir été présente autant que possible malgré les circonstances, je suis contente que tu aies tout de même pu assister à ma soutenance à la dernière minute. Merci pour ton aide qui a été précieuse notamment pour mes recherches bibliographiques.

Je remercie également le jury, Gabriel Billon et Jean-Marie Mouchel qui ont accepté de rapporter mon manuscrit et Véronique Deluchat, Emmanuelle Uher et Pierre-François Staub pour avoir examiné mon travail. Leur retour positif sur mon travail est gratifiant, et les conversations scientifiques très intéressantes.

Bien sûr merci à toute l'équipe du GRESE de m'avoir si bien accueillie. Merci Patrice pour ces journées d'analyses sur le four et l'ICP, Karine, Manue et Julie pour votre disponibilité et votre efficacité à me dénicher ce qu'il me fallait pour mes manip, pour avoir trainé tout mon matos sur le terrain et perdu un bras dans la rivière glacée pour attacher mes DGT, Lourdes pour ton efficacité et aussi pour avoir soigné mes bobos, Stéphane pour m'avoir appris plein de subtilités sur l'analyse, Gosia pour m'avoir montré ce qu'on peut faire avec le MEB, et tous les autres pour les conversations scientifiques de tous les jours qui ont pu me faire avancer. Merci aux filles de l'ENSIL de m'avoir fait découvrir l'enseignement, et toujours dans la bonne humeur : Virginie, Camille et Geneviève.

Je pensais n'être que de passage, faire mon temps à Limoges dans la grisaille et le froid et le consacrer à bosser ma thèse avant de repartir. Mais j'étais loin de m'attendre à tout ce que j'y ai trouvé en plus : des gens formidables ! Alors merci à tous ceux qui ont contribué à ce que je me sente chez moi à Limoges et au labo, pour la bonne humeur de tous les jours, les bonnes bouffes, les barbecues, les Frairies des petits ventres, le palet, le mölkky et le thé à la menthe : Anne tu resteras toujours la fouine n°1 pour moi, Asmaa tu

nous as supporté dans le bureau, j'ai compris pendant ma rédaction le calvaire qu'on a dû te faire vivre pendant la tienne, Nathalie tu m'as appris des supers mots libanais, je ne le répèterai pas ici mais tu sais que je m'en souviens, Hélène/Tutur tu m'as bien fait marrer, les « nouveaux » Sylvain, Matthias et Éloi ne lâchez rien, Karine, Lourdes, Manue, Vivi, Julie, Gilles, Sophie, Patrice, Valentin, Véro, François, Aurélie, Franck, Feishu, Loïc, Catherine et j'en passe, tous les gens du labo... Merci aux copines/copains du derby qui, sans trop le savoir, m'ont permis de décompresser et de sortir un peu de la thèse. Merci à mes parents d'avoir si bien préparé mon pot de soutenance et d'avoir relu mon manuscrit, et à mes sœurs d'être venues me soutenir.

Et bien sûr Robin, tu mériterais une page entière de remerciements, mais ta tête risquerait de devenir trop lourde à porter ! Simplement, merci pour ta bonne humeur sans faille, ta gentillesse, pour tous ces moments de déconne et de travail aussi, voire les deux en même temps, d'être toujours là quand il faut... Merci de m'avoir supportée sans broncher quand je suis devenue insupportable sur la fin, tout en continuant d'organiser cette superbe soutenance pour moi. J'espère qu'on partagera à nouveau un bureau un jour, car tu as simplement embelli mon quotidien pendant ces trois années.



Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Sommaire

Sommaire.....	2
Introduction	7
Chapitre I. Synthèse bibliographique	11
I.1. La technique DGT.....	11
I.1.1. Historique et utilisation	11
I.1.2. Théorie.....	11
I.1.3. Les différents échantillonneurs DGT.....	13
I.1.4. Une méthode avantageuse par rapport aux méthodes traditionnelles	15
I.2. Limites de la technique DGT.....	18
I.2.1. Validité des hypothèses du modèle	18
I.2.2. Influence des facteurs environnementaux	22
I.2.3. Incertitude des paramètres à déterminer	27
I.3. Développement de l'outil DGT : les évolutions	34
I.3.1. Les évolutions récentes.....	34
I.3.2. Analyse de la spéciation rédox par la technique DGT.....	35
Chapitre II. Matériel et méthode	39
II.1. Protocoles généraux	39
II.1.1. Matériel et qualité des réactifs	39
II.1.2. Les différents types d'échantillonneurs.....	41
II.1.3. Préparation des gels diffusifs et des gels récepteurs Chelex et Zr.....	42
II.1.4. Démontage et récupération de l'analyte	43
II.1.5. Analyses ET-AAS et ICP-MS.....	44
II.2. Détermination des paramètres de calibration	45
II.2.1. Le coefficient de diffusion	45
II.2.2. Le facteur d'éluion	46
II.3. Évaluation de l'influence de l'encrassement des filtres.....	47
II.3.1. Déploiement des filtres dans 4 eaux naturelles.....	47
II.3.2. Détermination de D_{eff}	48
II.3.3. Caractérisation des dépôts.....	48
II.4. Évaluation de l'échantillonneur à base d'oxyde de zirconium (DGT-Zr) pour la spéciation rédox du Cr	50
II.4.1. Séparation et récupération du Cr(III) et du Cr(VI)	50
II.4.2. Mesure des coefficients de diffusion.....	50
II.4.3. Capacité du gel récepteur.....	50
II.4.4. Influence de la force ionique, du pH et de la présence d'ions sulfate.....	50
II.4.5. Application de la méthode sur une eau naturelle	51
Chapitre III. Fiabilisation de l'éluion des gels récepteurs (Chelex®)	53
III.1. Introduction.....	53
III.2. Publication : « Improving elution strategies for Chelex®-DGT passive samplers ».....	54
III.3. Conclusion intermédiaire.....	68
Chapitre IV. Influence de l'encrassement des membranes filtrantes sur la quantification d'éléments traces métalliques et métalloïdes	71
IV.1. Introduction.....	71

IV.2. Publication : « Key role of the sorption process in alteration of metal and metalloid quantification by fouling development on DGT passive samplers ».....	72
IV.3. Conclusion intermédiaire	91
Chapitre V. Développement d'un échantillonneur DGT pour la mesure de la spéciation Cr(III)/Cr(VI) dans des eaux de rivières	93
V.1. Introduction.....	93
V.2. Publication : « Simultaneous measurement of Cr(III) and Cr(VI) in freshwaters with a single Diffusive Gradients in Thin Films device »	94
V.3. Conclusion intermédiaire	110
Conclusion et discussion	113
Références bibliographiques	123
Annexes	135
Annexe 1. Facteurs d'éluion.....	136
Annexe 1.1. Elution factors reported in literature	136
Annexe 1.2. Elution factors determined in different conditions.....	137
Annexe 2. Photo de déploiement DGT.....	140
Liste des abréviations.....	141
Table des illustrations.....	142
Table des tableaux	145
Table des matières.....	146



Introduction

Les éléments traces cationiques, anioniques mais aussi non chargés (c'est-à-dire les éléments traces métalliques et métalloïdes) sont des éléments présents dans tous les compartiments de l'environnement : l'eau, l'air et le sol. La pollution des eaux par les éléments traces est un enjeu important, de par leur toxicité pour la faune, la flore et pour l'espèce humaine. Les éléments traces dans les eaux proviennent de sources naturelles par l'érosion des roches, transportant les éléments traces des gisements naturels vers les eaux. Cependant une quantité importante des éléments traces retrouvés dans les eaux naturelles provient de sources anthropiques. Les eaux de pluie font retomber la pollution atmosphérique et les eaux de ruissellement ramènent avec elles des éléments provenant des activités de trafic routier (huiles, carburants, résidus d'abrasion de pièces automobiles...) et des matériaux de construction. Les stations d'épuration d'effluents industriels et d'eaux résiduaires urbaines relâchent dans les eaux naturelles, utilisées comme exutoire, des éléments traces provenant des effluents entrants eux-mêmes ou des traitements effectués et parfois des canalisations. L'agriculture est aussi une source de pollution par le drainage des sols traités avec des engrais, des boues d'épuration, ou des pesticides contenant des éléments traces. La remobilisation de sédiments contaminés, le drainage minier et les lixiviats de stations d'enfouissement des déchets sont aussi des sources d'éléments traces dans les eaux naturelles [1]. Si certains d'entre eux sont des oligo-éléments et sont essentiels à la vie à faible dose (par exemple Cr, Cu, Se ou Zn), tous les éléments traces sont toxiques ou écotoxiques à partir d'un certain seuil. Ces éléments ont de plus la possibilité de se bioaccumuler : ils sont absorbés, puis concentrés dans les différentes espèces (plantes, zooplanctons, poissons...) le long de la chaîne alimentaire jusqu'à l'être humain. Ainsi, même s'ils sont présents en faibles concentrations dans l'eau, leurs effets toxiques sont accrus par la bioaccumulation.

Pour limiter l'impact sur l'environnement et la santé humaine, des normes existent afin de réglementer les concentrations en éléments traces dans les eaux. Au niveau européen avec la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/EC [2]) les états membres s'engagent à atteindre ou maintenir un bon état écologique et chimique de toutes les masses d'eau continentales de surfaces ou souterraines et marines. La directive identifie une liste de substances prioritaires et établit des normes de qualité environnementale (NQE) à ne pas dépasser. Parmi ces polluants, des éléments traces sont concernés : Cd, Hg, Ni et Pb pour l'état chimique (Cd et Hg étant identifiés comme des substances prioritaires dangereuses), et As, Cr, Cu et Zn pour l'état écologique. Les NQE imposées correspondent à des concentrations en espèces dissoutes, c'est-à-dire après filtration de l'eau à analyser. Il s'agit



de concentrations moyennes annuelles (NQE-MA) ou de concentrations maximales admissibles (NQE-CMA) qui estiment la toxicité chronique et aigue respectivement. Dans le cadre de l'application de cette directive, des contrôles sont alors réalisés pour surveiller la qualité des masses d'eau. Ceux-ci consistent en le prélèvement et l'analyse d'échantillons d'eau à la fréquence de quelques fois par an (6 en moyenne). Aussi se pose la question de la représentativité de ces mesures. En effet, les émissions d'éléments traces dans les eaux naturelles sont rarement constantes puisqu'elles sont notamment soumises aux épisodes de précipitation et à la périodicité des activités anthropiques citées précédemment. Le niveau de contamination d'une masse d'eau peut alors varier très rapidement et un pic de pollution peut passer inaperçu au réseau de mesures. Pour évaluer le risque de toxicité chronique, les concentrations moyennes annuelles sont calculées sur la base de ces quelques mesures pour être comparées aux NQE-MA et ne représentent pas la contamination réelle moyenne de manière satisfaisante. Le prélèvement ponctuel est peut-être encore la solution la plus adaptée à l'estimation du risque de toxicité aigüe, à condition d'avoir une fréquence d'échantillonnage compatible avec la détection des pics de concentrations.

L'échantillonnage passif semble pouvoir répondre à certaines problématiques. Il s'agit d'un ensemble de techniques intégratives, c'est-à-dire qui permettent d'accumuler les polluants proportionnellement à leur concentration le temps d'une certaine durée d'exposition dans l'environnement afin d'obtenir une concentration moyenne en polluants sur cette période. Le caractère intégratif de ces échantillonneurs permet non seulement d'obtenir des données plus représentatives de la contamination réelle dans le temps, mais également un abaissement des limites de détection et de quantification. Ainsi ces techniques pourraient s'avérer utiles dans le cadre de suivis réglementaires de la qualité des eaux en complément de l'échantillonnage ponctuel traditionnel. Plusieurs types d'échantillonneurs ont été développés : SPMD (SemiPermeable Membrane Devices), POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampling), Chemcatcher®, LDPE (Low Density Polyethylene) et plus récemment DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) pour les composés organiques, et DGT et Chemcatcher® pour les composés inorganiques. Toutes ces techniques sont relativement récentes puisqu'elles ont été développées à partir des années 1990. La technique DGT est apparue en 1994 [3], elle est utilisée dans de nombreuses études et ne cesse de se développer depuis. Elle permet d'échantillonner les espèces libres et labiles en solution ne correspondant souvent qu'à une partie de la fraction dissoute. Certaines études montrent une bonne corrélation entre cette fraction échantillonnée par la technique DGT et la fraction biodisponible [4], et donc une capacité des échantillonneurs DGT à imiter l'accumulation par le biote aquatique. La technique DGT a d'abord été développée pour l'échantillonnage des cations métalliques puis elle a été étendue à une très grande diversité d'éléments traces,

cationiques et anioniques. Aussi la technique DGT semble prometteuse dans le cadre de suivis de la qualité des eaux par exemple pour l'application de la Directive Cadre sur l'Eau [5,6].

L'utilisation de la technique DGT dans le cadre de suivis réglementaires implique une bonne connaissance de celle-ci. Si son principe semble relativement simple, plusieurs paramètres peuvent en complexifier l'utilisation et l'interprétation. En effet, elle est basée sur plusieurs hypothèses qui doivent être respectées pour l'obtention d'un résultat valide. De plus, elle est soumise à l'influence des conditions environnementales lors des déploiements du fait d'un temps d'exposition *in situ* de plusieurs jours à plusieurs semaines. Enfin, elle nécessite la détermination expérimentale de plusieurs paramètres de calibration. Ces paramètres peuvent alors augmenter l'incertitude sur les mesures et entraîner des erreurs éventuelles d'interprétation. Ainsi, pour espérer pouvoir intégrer la technique DGT aux contrôles réglementaires, il faut en fiabiliser l'utilisation. Cette fiabilisation passe nécessairement par une bonne compréhension des mécanismes qui ont lieu lors de l'échantillonnage mais aussi lors des étapes de traitement de l'échantillonneur en laboratoire. Aussi, plus de 20 ans après son invention, la technique DGT continue d'être étudiée afin d'approfondir la connaissance de ces mécanismes, mais aussi pour développer de nouvelles applications. Des travaux récents ont par exemple mis en évidence le fait que la méthode initialement et habituellement utilisée pour mesurer un coefficient de diffusion (un paramètre nécessaire au calcul de la concentration) ne serait pas la plus adaptée et la plus juste [7]. Un autre paramètre indispensable est le facteur d'éluion qui lui n'a jamais été discuté mais qui est pourtant d'une grande importance dans la technique DGT. Beaucoup de travaux se sont intéressés à l'influence des conditions environnementales sur la mesure DGT [8–10]. L'influence de l'encrassement des échantillonneurs pendant leur exposition dans les eaux naturelles n'est que très peu étudiée alors qu'il est souvent soupçonné d'interférer avec la mesure [11,12]. Enfin, de nombreux travaux ont permis d'étendre l'utilisation de la technique DGT à l'analyse de la spéciation rédox des éléments traces qui est un enjeu majeur dans la détection des pollutions. En effet, certains éléments traces sont présents sous plusieurs degrés d'oxydation pouvant présenter une toxicité différente et il devient donc essentiel de pouvoir les discriminer lors de leur quantification.

L'objectif de ces travaux de thèse est de contribuer à fiabiliser l'utilisation de la technique DGT pour qu'elle puisse, à terme, être intégrée aux programmes de surveillance réglementaires en complément de l'échantillonnage ponctuel traditionnel. Une synthèse bibliographique (Chapitre I), une partie méthodologique (Chapitre II) et les trois volets suivants sont développés dans ce manuscrit :

- (i) L'étape d'élution permet de calculer la masse de polluants accumulée dans l'échantillonneur et nécessite l'utilisation d'un facteur d'élution. La détermination et l'utilisation de ce paramètre sont discutées dans le Chapitre III.
- (ii) L'encrassement des échantillonneurs fait partie des conditions environnementales qui pourraient influencer la mesure DGT. Celui-ci est étudié dans le Chapitre IV.
- (iii) Certains éléments traces possèdent une toxicité accrue seulement sous un degré d'oxydation, ce qui fait de l'analyse de la spéciation rédox un enjeu majeur. Le Chapitre V présente une méthode permettant la quantification simultanée du Cr(III) et du Cr(VI) grâce à un dispositif DGT.

Les deux premiers volets utilisent des méthodologies existantes pour l'étude du facteur d'élution et de l'impact de l'encrassement des dispositifs. Les conclusions peuvent être directement appliquées à l'utilisation de la DGT dans des réseaux de surveillance. Le troisième chapitre est prospectif dans ce contexte là et concerne la mise au point d'une méthode DGT permettant de discriminer simultanément les deux formes rédox du Cr répandues dans l'environnement et aux propriétés de mobilité et de toxicité différentes.

Ces travaux ont été valorisés sous la forme de trois articles (deux publiés et un soumis) qui sont présentés dans ce manuscrit.



Chapitre I. Synthèse bibliographique

I.1. La technique DGT

I.1.1. Historique et utilisation

La technique DGT est une technique d'échantillonnage passif *in situ* dont le principe repose sur la diffusion des éléments traces métalliques et métalloïdes à travers un gel diffusif jusqu'à une phase réceptrice à laquelle ils se fixent. La technique a été développée par William Davison et Hao Zhang qui publient en 1994 et 1995 deux articles clés décrivant son fonctionnement [3,13]. Elle a été développée en premier lieu pour l'échantillonnage dans les eaux naturelles (douces et marines), puis son utilisation a été étendue aux sédiments [14], aux sols [15] et à d'autres types d'eau comme des eaux usées [16]. Nous nous intéresserons ici uniquement à la technique adaptée au milieu aquatique.

En pratique, les dispositifs DGT sont d'abord préparés en laboratoire avant d'être disposés dans le milieu à analyser. Ils y sont laissés pendant une certaine durée d'exposition (généralement plusieurs jours) pendant laquelle ils accumulent les éléments traces métalliques ou métalloïdes cibles. Ils sont ensuite récupérés et les analytes cibles sont extraits en laboratoire avant d'être analysés. L'analyse permet alors d'obtenir une concentration moyenne des éléments cibles sur la durée d'exposition des échantillonneurs.

I.1.2. Théorie

Une vue éclatée du dispositif est présentée en Figure I.1. Un support et une bague en plastique encapsulent les 3 couches circulaires suivantes :

- Une membrane filtrante : c'est une membrane microporeuse dont le rôle est de protéger les couches inférieures et de filtrer les matières en suspension ;
- Un gel diffusif : c'est un hydrogel qui permet de contrôler le transport des analytes au sein du dispositif ;
- Un gel récepteur : c'est un hydrogel renfermant une phase réceptrice adaptée aux éléments à échantillonner ; les analytes s'y fixent après leur migration au travers du filtre et du gel diffusif.



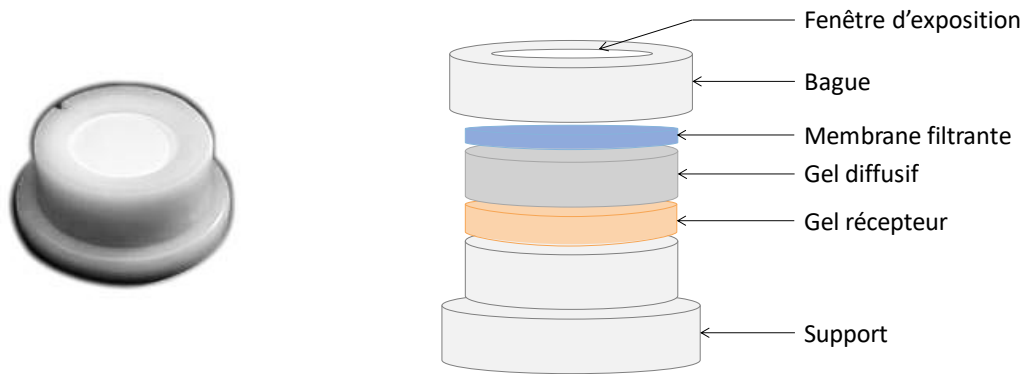


Figure I.1 : Photo et représentation schématique éclatée d'un dispositif DGT

Le fonctionnement de la technique est illustré par la Figure I.2. La présence d'une couche de diffusion (constituée du gel diffusif et de la membrane filtrante) d'épaisseur connue (Δ_g) permet de contrôler le transport des éléments qui est régi par les lois de la diffusion et ainsi de déterminer la concentration en analyte dans la solution. Il existe un gradient de concentration établi de part et d'autre de la couche de diffusion conduisant rapidement à un état stationnaire. La densité de flux (φ) d'analyte qui traverse la couche de diffusion (de la solution au gel récepteur) s'exprime alors selon la première loi de Fick (équation (1)) :

$$\varphi = D(C - C_r)/\Delta_g \quad (1)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'analyte dans la couche de diffusion, Δ_g est l'épaisseur de la couche de diffusion, C est la concentration en analyte dans la solution, et C_r est la concentration en analyte dans le gel diffusif immédiatement à la surface de la phase réceptrice. Une des hypothèses importantes dans la technique DGT est que les analytes se fixent rapidement et efficacement à la phase réceptrice (tant que celle-ci n'est pas saturée), C_r est alors nulle et l'équation (1) devient (2) :

$$\varphi = DC/\Delta_g \quad (2)$$

La densité de flux est également définie par l'équation (3) :

$$\varphi = m/At \quad (3)$$

où m est la masse d'analyte accumulée dans le gel récepteur, A est l'aire de la fenêtre d'exposition, et t est la durée d'exposition. En combinant les équations (2) et (3), on peut exprimer la concentration en solution que l'on notera en pratique C_{DGT} par l'équation (4) :

$$C_{DGT} = \frac{m \Delta_g}{DA t} \quad (4)$$

L'aire d'exposition (A), l'épaisseur de la couche de diffusion (Δ_g) et la durée d'exposition (t) sont des paramètres connus et contrôlables. Le coefficient de diffusion (D) se détermine expérimentalement en laboratoire. L'élution ou la minéralisation de la phase réceptrice suivie de l'analyse de l'éluat ou du digestat permettent d'obtenir la masse (m) accumulée dans la phase réceptrice.

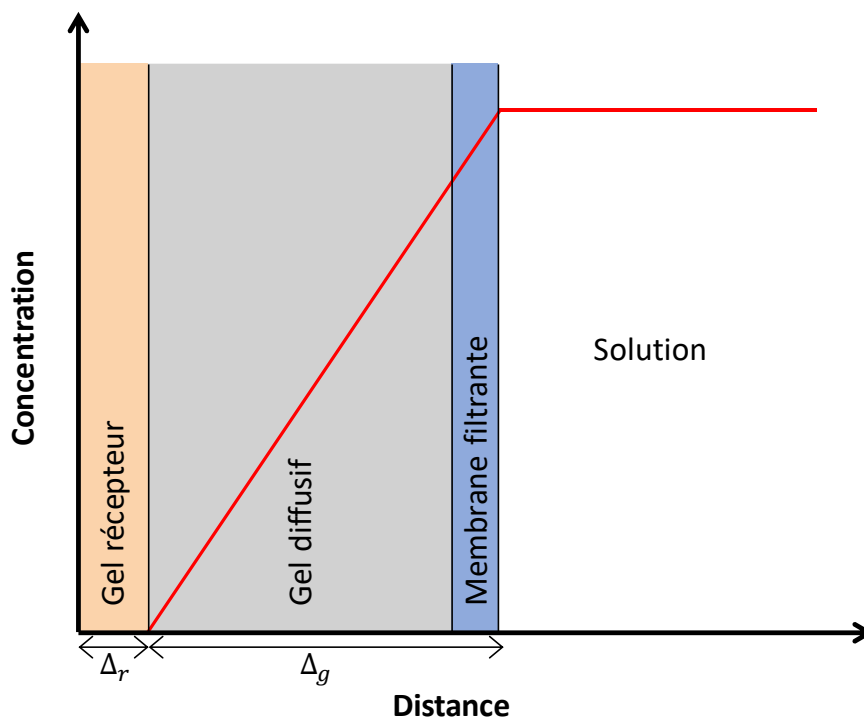


Figure I.2 : Représentation graphique du gradient de concentration établi à l'état stationnaire au sein d'un dispositif DGT en contact avec une solution

I.1.3. Les différents échantillonneurs DGT

Suivant l'objectif (éléments cibles, conditions d'utilisation), plusieurs types de dispositifs DGT peuvent être utilisés pour des expositions en milieu aquatique en faisant varier le filtre, le gel diffusif (matériau et taille des pores) ou la phase réceptrice (spécifique de différents éléments). La diversité de phases réceptrices permet d'échantillonner une grande variété d'éléments traces métalliques et métalloïdes. Une liste non exhaustive est donnée dans le Tableau I.1 à titre d'exemples.

Phase réceptrice	Analytes	Références
Chelex 100®	Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Co, Pb, Al, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ga, Gd, Tb, Dy, Ho, As, Er, Tm, Yb, Lu, Ag, Y	[14,17,18]
Ferrihydrite	P, As, Mo, Sb, Se, V, W	[19–22]
Metsorb® (TiO ₂)	Al, As, Se, P, U, V, Sb, Mo, W	[23–27]
Oxyde de zirconium	As, Cr, Sb, Se, Mo, P, V, W	[28–30]
Silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl	MeHg, As, Se, Cs, Sr	[31,32]
Iodure d'argent	S	[33]
Poly(4-styrènesulfonate)	Cd, Cu	[34]
Spheron - Thiol	U	[35]
AG50W-X	Cs, Sr	[36]
Ammonium molybdophosphate (AMP)	Cs	[37]
Whatman® P81	Ba	[38]
<i>Phases mixtes :</i> Chelex-ferrihydrite	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn, Mo, P, As	[39,40]
ZrO-Chelex	Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, P, V, Cr, As, Se, Mo, Sb, W	[41,42]
Chelex-Metsorb	Cd, Cu, Co, Mn, Ni, Pb, As, Mo, P, Sb, V, W	[43]

Tableau I.1 : Phases réceptrices utilisées en DGT et éléments traces associés échantillonnés (adapté de Price 2013 [44])



Dans ces travaux de thèse, deux phases réceptrices ont été utilisées :

- Chelex 100® : c'est la phase la plus communément utilisée et la première à avoir été utilisée dans des échantillonneurs DGT [3]. Il s'agit d'une résine échangeuse de cations qui permet de fixer les cations divalents et trivalents. Elle a été utilisée notamment pour échantillonner les éléments Cd, Cu, Fe, Ni, Mn, Zn [13] et Pb, Co, Al, Ga, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y [18].
- Oxyde de zirconium : elle a été utilisée plus récemment pour l'échantillonnage d'oxyanions P(V), As(V), Mo(VI), Sb(V), Se(VI), V(V) [29] et Cr(VI), W(VI) [28].

Plusieurs membranes filtrantes (acétate de cellulose, nitrate de cellulose, polyéthersulfone, polycarbonate) sont couramment utilisées de manière interchangeable.

Le gel diffusif le plus couramment utilisé et un gel de polyacrylamide réticulé avec un dérivé d'agarose (APA). Le gel en polyacrylamide réticulé avec du bis-acrylamide est connu sous le nom de gel à pores restreints, son utilisation, couplée à celle d'un gel de type APA, permet le fractionnement des éléments traces (discrimination des complexes inorganiques et organiques) [45].

I.1.4. Une méthode avantageuse par rapport aux méthodes traditionnelles

L'échantillonnage conventionnellement utilisé lors de suivis réglementaires de la qualité des milieux (tels que dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau [2]) est qualifié d'échantillonnage ponctuel : de l'eau est prélevée à l'aide d'un contenant (une bouteille ou un flacon en verre ou en plastique) pour être ensuite analysée en laboratoire. Par opposition, la technique DGT est qualifiée d'échantillonnage passif : les éléments cibles sont accumulés dans le dispositif pendant toute la période d'exposition avant d'être analysés en laboratoire. Les informations renvoyées par les deux techniques sont donc différentes et peuvent être complémentaires. Les avantages majeurs de la technique DGT sur l'échantillonnage ponctuel sont expliqués dans cette partie.

Une mesure plus représentative des variations temporelles de la concentration :

Cet aspect est illustré par la Figure I.3. Les prélèvements ponctuels donnent une image de la concentration au point de prélèvement à un instant donné. Cette mesure ne sera représentative de la concentration réelle sur une période donnée que si de nombreux prélèvements sont effectués au cours du temps, ce qui peut être contraignant et coûteux à mettre en pratique. Si les prélèvements sont trop éloignés dans le temps et que la concentration réelle présente des variations temporelles importantes, alors les informations obtenues par l'échantillonnage ponctuel peuvent ne donner qu'une image tronquée de la concentration réelle au cours du temps.

L'échantillonnage passif permet d'obtenir une concentration moyenne sur toute la durée d'exposition. Il permet alors d'avoir une meilleure représentativité temporelle qu'un échantillonnage ponctuel peu rapproché [8,46], même s'il ne permet pas d'avoir accès aux pics de concentrations, qui peuvent avoir une utilité pour cerner la toxicité aigüe [47].

Dans l'exemple illustré par la Figure I.3, les prélèvements ponctuels laissent penser que la concentration a diminué au cours du temps, ce qui n'est en fait pas le cas. L'échantillonnage passif permet dans ce cas une meilleure représentativité de la concentration réelle.

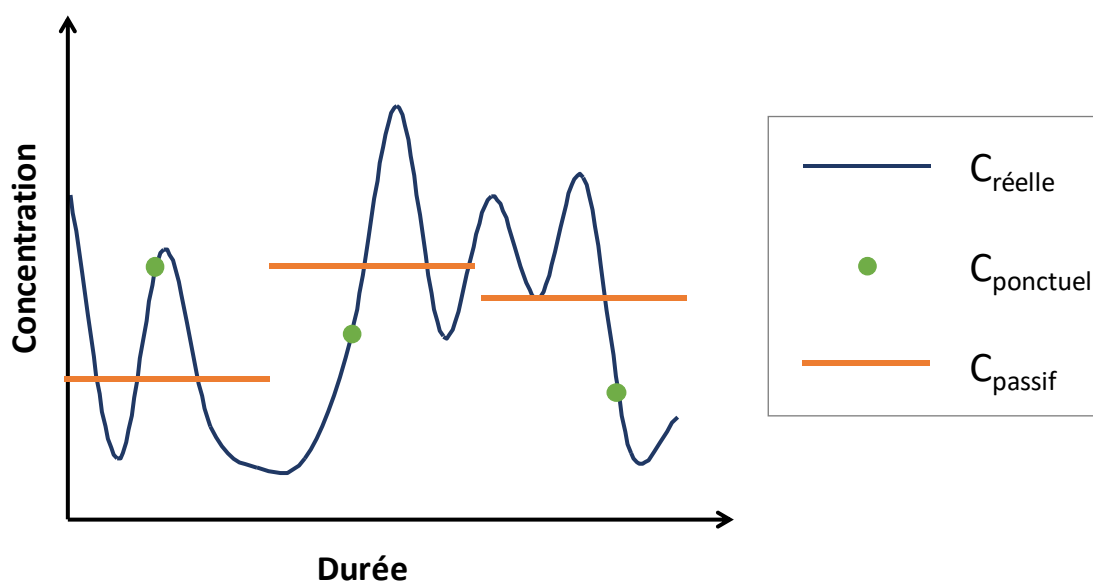


Figure I.3 : Illustration des informations renvoyées par un échantillonnage ponctuel et passif.

Des limites de détection et de quantification abaissées :

La technique DGT permet de concentrer les éléments traces dans la phase réceptrice qui est ensuite éluée dans un volume relativement faible. Ainsi cette technique permet de détecter et quantifier des concentrations plus faibles que par la méthode d'échantillonnage ponctuel. Sur la base de déploiements de blancs sur des campagnes terrain couplés à une détection par ICP-MS, Buzier *et al.* ont pu déterminer une limite de quantification (LQ) de $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$ pour le Cd (correspondant à une exposition de 14 jours à 15 °C) [48]. Par comparaison, la LQ pour le Cd par détection directe par ICP-MS (sans concentration de l'analyte) est de l'ordre de 30 ng.L^{-1} . La LQ, outre la technique analytique associée, dépend des éléments et augmente avec la durée d'exposition, ainsi Díaz *et al.* l'ont déterminée pour le Cd à $0,2 \text{ µg.L}^{-1}$ pour un déploiement d'une semaine et à $1,5 \text{ µg.L}^{-1}$ pour un déploiement de 24 h (par couplage avec une analyse ICP-OES) [49]. L'abaissement des LQ grâce à la technique DGT pourrait être particulièrement intéressant dans le cadre de suivis réglementaires pour quantifier des éléments qui sont par exemple toxiques à très faible concentration.

Un échantillonnage de la fraction labile, indicatrice de la fraction biodisponible :

Les éléments traces en solutions peuvent être présents sous différentes formes chimiques qui sont plus ou moins labiles : on distingue des espèces complètement labiles (les ions libres et les complexes inorganiques), partiellement labiles (certains complexes organiques) ou non labiles (les complexes inertes, les colloïdes). La fraction labile ne correspond donc qu'à une partie de la fraction dissoute (Figure I.4). La fraction échantillonnée par la technique DGT correspond aux ions libres qui diffusent facilement à travers le gel diffusif, ainsi qu'aux complexes dont la cinétique de dissociation permet une dissociation dans le gel diffusif lors de leur migration vers la phase réceptrice [13]. Aussi, la notion de labilité est intimement liée à la méthode de mesure ; on pourra parler ici d'espèces DGT-labiles. L'utilisation d'un gel diffusif plus épais permet d'augmenter la fenêtre de labilité en facilitant la dissociation de certains complexes [50–52]. Ainsi différents degrés de labilité peuvent être mesurés.

L'échantillonnage traditionnel permet d'obtenir une concentration totale en analyte (après souvent acidification de l'échantillon), ou une concentration en élément dissous si l'échantillon est filtré, tandis que la technique DGT donne la concentration en espèce labile.

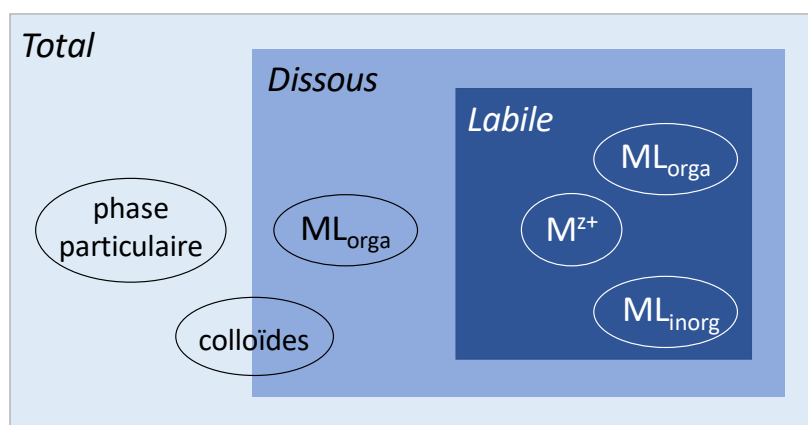


Figure I.4 : La fraction labile ne représente qu'une partie de la fraction dissoute

Des études montrent que la fraction DGT-labile peut dans certains cas être assimilée à la fraction biodisponible (c'est-à-dire qui passe dans les tissus biologiques) [4,53]. Aussi, la mesure par la technique DGT permet de donner une indication sur la contamination des organismes vivants [54–60]. Elle est donc intéressante dans un contexte environnemental.

Cependant, il est écrit dans les décrets d'application au niveau de la France de la Directive Cadre sur l'Eau (arrêté du 25 janvier 2010) que « dans l'eau, les normes sont établies en concentration moyenne annuelle et, pour certaines substances, également en concentration maximale admissible. Les normes s'appliquent sur eau brute (non filtrée), à l'exception des métaux pour lesquels elles se rapportent à la fraction dissoute, obtenue par filtration de l'eau

brute à travers un filtre de porosité 0,45 μm ou par tout autre traitement préliminaire équivalent » [61]. Ainsi la technique DGT ne peut pas être utilisée dans le contexte réglementaire actuel de surveillance de la qualité de l'eau et nécessiterait une adaptation des normes avec notamment l'apparition de valeurs seuil pour la concentration en élément labile.

Un échantillonnage *in situ* :

Lors du transport, du stockage et du traitement de l'échantillon ponctuel, celui-ci est soumis à des changements de conditions (par exemple de température et de luminosité) pouvant entraîner des changements entre les fractions dissoute et adsorbée ou des changements de spéciation rédox [62]. La technique DGT est une méthode d'échantillonnage *in situ* : l'analyte est prélevé au sein même de la matrice environnementale, limitant ainsi les changements pouvant se produire au sein de l'échantillon lors de son transport ou de son stockage. Cette caractéristique est importante par exemple pour les éléments qui existent sous deux états d'oxydation comme c'est le cas pour le Cr (+III et +VI) : sa forme la plus oxydée étant particulièrement toxique, il est important de pouvoir la quantifier individuellement dans l'environnement.

I.2. Limites de la technique DGT

I.2.1. Validité des hypothèses du modèle

Le modèle de la technique DGT décrit dans la partie I.1.2 suppose un certain nombre d'hypothèses. Aussi plusieurs conditions sont nécessaires pour que l'utilisation de l'équation (4) soit justifiée.

Hypothèse 1 : Absence de réaction entre la solution et le gel diffusif

Les considérations développées dans ce paragraphe concernent le gel APA qui a été utilisé pour cette thèse, et qui est le plus étudié. Dans le modèle décrit, les éléments traces diffusent dans le gel diffusif sans réagir avec celui-ci. Cependant il peut exister certaines interactions [63]. Le gel peut être chargé et donc interagir avec les espèces ioniques en solution. C'est le cas si des résidus de la réaction de polymérisation du gel sont toujours présents, il est alors chargé négativement et fixe les cations, leur concentration sera donc surestimée par l'utilisation de l'équation (4). Ainsi il est nécessaire de bien rincer le gel diffusif avant son utilisation pour éliminer ces produits en effectuant plusieurs trempages successifs dans de l'eau ultrapure (jusqu'à ce que l'eau de rinçage soit à pH neutre) [64]. Cet effet de charge dépend de la force ionique de la solution : il augmente quand la force ionique diminue. Aussi, même en utilisant des gels bien rincés, des effets de charge non

négligeables sont tout de même constatés si la force ionique de la solution est trop faible [64,65]. Ils seront par contre négligeables pour des forces ioniques supérieures à 1 mmol.L⁻¹.

Hypothèse 2 : $C_r \approx 0$

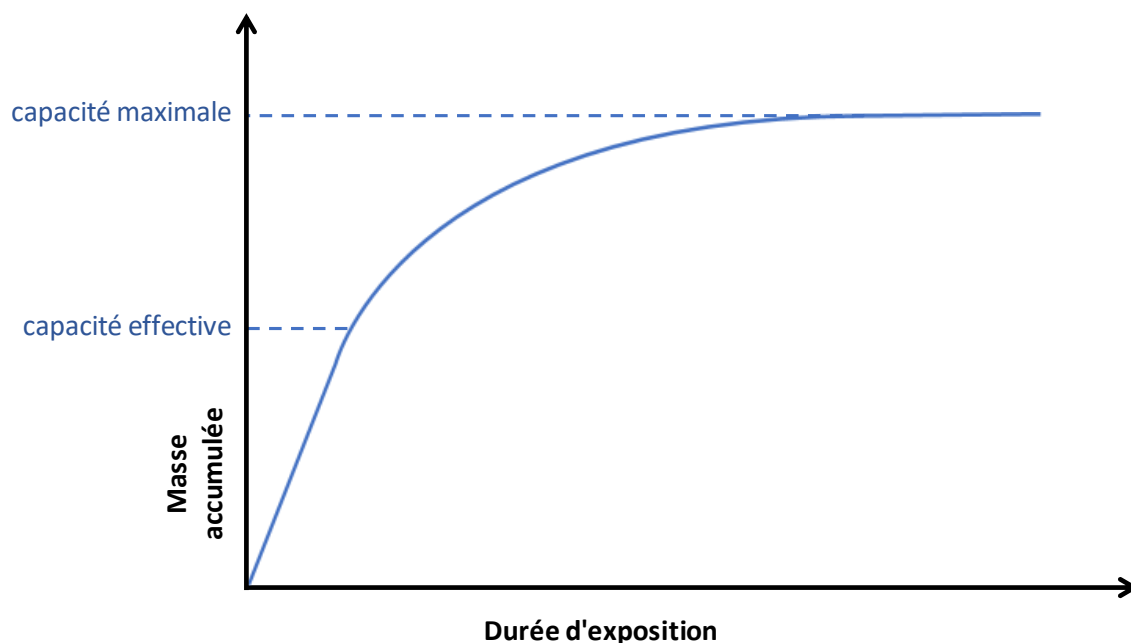


Figure I.5 : Profil de l'accumulation dans le gel récepteur du dispositif DGT. Avant la saturation complète de la phase, l'accumulation est ralentie et la linéarité n'est plus respectée.

Pour établir l'équation (4), nous avons dû faire l'hypothèse que la concentration dans le gel diffusif directement à la surface du gel récepteur est négligeable. Cela suppose que la fixation sur la phase réceptrice est rapide (de l'ordre de la minute [63]). La vitesse de fixation peut être testée en immergeant des gels récepteurs seuls (sans dispositif DGT) dans une solution d'analytes et en suivant leur accumulation au cours du temps. Luo *et al.* [21] ont montré que la masse fixée par un gel récepteur à base de ferrihydrite pendant 30 secondes correspondait à un flux bien plus important que celui qui diffuserait dans le gel diffusif, ce qui confirme que la fixation sur le gel récepteur n'est pas limitante. Levy *et al.* [66] ont superposé plusieurs gels récepteurs afin d'évaluer si les éléments diffusent au sein du gel récepteur au lieu de s'y fixer immédiatement comme prévu par le modèle. Ils ont constaté une fixation rapide à un pH de 7 pour les éléments testés (Cd, Co, Cu, Ni, Mn et Pb) mais une pénétration du Mn aux pH 4 et 5 et du Cd et du Co à un pH de 4. Ainsi, pour les cations métalliques, la présence de protons, ainsi que d'autres éléments que l'élément cible peut donc entraîner une compétition limitant sa fixation à la phase réceptrice [67,68]. Le gel récepteur peut être saturé en présence de fortes concentrations et atteindre sa capacité maximale. Lorsque l'on s'approche de la capacité maximale, l'accumulation dans le dispositif

DGT est ralentie et n'est donc plus linéaire avec le temps [63] (Figure I.5). Pour ne pas dépasser cette capacité effective lors d'une exposition de dispositifs DGT, il faut donc i) déterminer au préalable la capacité effective (expérimentalement ou l'estimer à partir de la quantité de phase réceptrice contenue dans un gel) et ii) pouvoir estimer la concentration de l'élément cible et des espèces compétitrices dans le milieu échantillonné afin de choisir un temps d'exposition suffisamment court pour rester dans le domaine linéaire d'accumulation.

Hypothèse 3 : Durée du régime transitoire négligeable

Le modèle de la technique DGT suppose qu'un état stationnaire est établi dès le début de l'exposition des échantillonneurs dans le milieu. Or, il existe un régime transitoire dont la durée dépend de plusieurs facteurs. Si la durée d'exposition se doit d'être suffisamment courte pour s'assurer de ne pas atteindre la capacité effective du gel récepteur, elle doit aussi être suffisamment longue pour que la non considération du régime transitoire n'induisse qu'une erreur négligeable sur la mesure de la concentration [63]. En effet, l'équation (4) n'est valable que pour le régime permanent, une fois que le gradient de concentration est bien établi dans le gel diffusif. L'erreur sur la concentration engendrée par l'utilisation du modèle décrit par l'équation (4) a été estimée négligeable après 24 heures d'exposition dans une solution simple pour des métaux [69]. La durée du régime transitoire, et donc l'erreur, peut cependant augmenter si un gel diffusif plus épais est utilisé, si les éléments cibles réagissent avec le gel diffusif et sont présents en faible concentration [70] ou s'ils sont engagés dans des complexes peu labiles (la durée du régime transitoire pourrait alors durer plusieurs jours dans le cas de complexes avec des substances humiques [71]). Pour des eaux naturelles peu contaminées, des expositions de moins de 24 heures sont à éviter [63].

Hypothèse 4 : Absence de couche limite de diffusion, absence de diffusion latérale

Le modèle suppose qu'il n'existe pas de couche limite de diffusion à la surface du dispositif DGT. En pratique celle-ci existe toujours, il s'agit d'une fine couche de solution adjacente à la membrane filtrante dans laquelle les éléments diffusent vers le filtre, la concentration n'y est pas constante et un gradient de concentration s'établit [13] comme illustré sur la Figure I.6. L'épaisseur (δ) de cette couche limite dépend de la vitesse d'agitation de la solution, elle a été considérée d'influence négligeable pour des solutions ou des eaux naturelles bien agitées [3] (environ 0,2 mm d'épaisseur [63]) ou significative dans des solutions faiblement agitées [13]. On peut alors mesurer son épaisseur en déployant des dispositifs DGT avec des gels diffusifs de différentes épaisseurs puis par le tracé de $1/m$ en fonction de Δ_g (l'épaisseur du gel diffusif et du filtre) suivant l'équation (5) [19] :

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{tC_{DGT}A} \left(\frac{\Delta_g}{D_g} + \frac{\delta}{D_{eau}} \right) \quad (5)$$

Le même coefficient de diffusion D_g s'applique dans le gel diffusif et dans le filtre [72,73] tandis qu'il faut considérer le coefficient de diffusion dans l'eau D_{eau} dans la couche limite de diffusion.

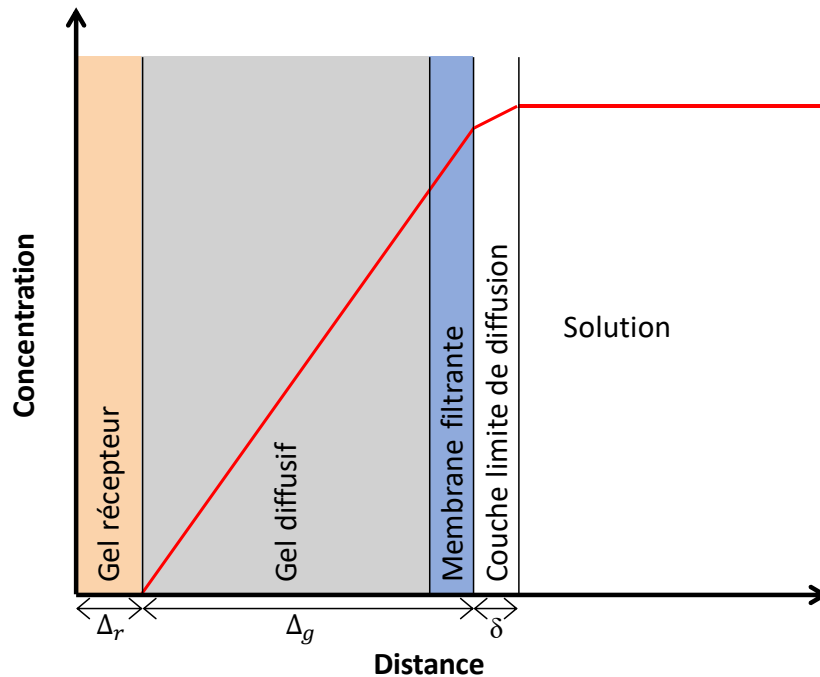


Figure I.6 : Représentation schématique de coupe du dispositif DGT avec la présence d'une couche limite de diffusion

Parallèlement, le modèle suppose également que la diffusion au travers du dispositif DGT se fait perpendiculairement à la membrane. Or, Warnken *et al.* ont montré qu'il existe une part de diffusion latérale au niveau des bords de la fenêtre d'exposition du dispositif [73]. Pour prendre en compte ce phénomène, il ne faut plus considérer l'aire géométrique ($A = 2,54 \text{ cm}^2$) de la fenêtre d'exposition comme dans l'équation (4), mais une aire effective ($A_{eff} = 3,08 \text{ cm}^2$ [73]).

Aussi, si on prend en compte la diffusion latérale et la présence de la couche limite de diffusion, l'équation (6) est plus appropriée pour calculer la concentration C_{DGT} .

$$C_{DGT} = \frac{m(D_{eau}\Delta_g + D_g\delta)}{tD_{eau}D_gA_{eff}} \quad (6)$$

Cependant, en utilisant les dispositifs standards (dimensions du support et épaisseur du gel diffusif classiques) dans une solution ou une eau naturelle bien agitée, on peut tout de même utiliser l'équation (4) sans engendrer une erreur de plus de 10 %. En effet, dans ces conditions l'épaisseur de la couche limite est telle que l'erreur engendrée se compense plus

ou moins avec la diffusion latérale [73]. Dans des effluents peu agités, Uher *et al.* ont montré que l'utilisation de l'équation (4) engendre une erreur inférieure à celle provenant de l'analyse et peut donc être négligée [9]. L'équation (6) est plus précise mais elle nécessite de déterminer l'épaisseur de la couche limite de diffusion, ce qui demande des manipulations plus lourdes, soit le déploiement des plusieurs échantillonneurs DGT avec des gels diffusifs d'au moins 4 épaisseurs différentes [74]. L'équation (6) sera utilisée principalement dans les cas où l'on sait que la couche limite de diffusion sera importante.

I.2.2. Influence des facteurs environnementaux

On a vu que certaines conditions doivent être garanties pour que les hypothèses du modèle soient respectées. Il faut dans tous les cas avoir une bonne connaissance du milieu échantillonné afin de pouvoir interpréter les résultats renvoyés par la technique DGT. Une bonne interprétation passe alors par une bonne connaissance de l'influence possible de certains facteurs environnementaux sur la mesure DGT.

La température

La température influence directement la mesure puisque le coefficient de diffusion des éléments traces en dépend. Il est donc nécessaire de la mesurer lors d'un déploiement de dispositifs DGT, de manière semi-continue à l'aide d'une sonde déployée *in situ*, ou de manière ponctuelle au début et à la fin de l'exposition si la température varie peu. Le coefficient de diffusion utilisé pour le calcul de C_{DGT} doit alors être corrigé en fonction de la température moyenne du milieu à partir d'une valeur de référence, typiquement prise à 25 °C en utilisant la relation de Stokes-Einstein (détail dans le Chapitre II section II.2.1).

La vitesse de courant

Comme discuté dans la section précédente, la vitesse du courant peut influencer la mesure DGT via la formation d'une couche limite de diffusion. Gimpel *et al.* ont montré qu'au-dessus de 0.02 m.s⁻¹ la vitesse de courant n'a pas d'influence sur la mesure [10]. Ainsi l'équation (4) pourra être utilisée pour la plupart des cours d'eau et rivières. Au contraire, des eaux moins agitées nécessiteront la mesure de l'épaisseur de la couche limite de diffusion par le déploiement d'échantillonneurs supplémentaires et l'utilisation de l'équation (6). Ainsi la connaissance de la vitesse du courant (inférieure ou supérieure à 0,02 m.s⁻¹) est indispensable afin d'adapter en amont la stratégie d'échantillonnage.

La composition du milieu

La force ionique, le pH ou encore la présence d'espèces compétitrices ou de ligands complexants peuvent également influencer l'accumulation des éléments traces dans les dispositifs DGT.

En effet, on a vu que l'on peut s'attendre à des résultats erratiques dans une eau de faible force ionique (inférieure à 1 mmol.L⁻¹, correspondant à une conductivité électrique de 122 μS.cm⁻¹ pour une solution de NaNO₃). Ainsi, il faut s'assurer que le milieu échantillonné a une force ionique suffisante pour pouvoir interpréter les résultats de DGT de manière fiable. Si le milieu étudié ne satisfait pas cette condition, on pourra toutefois faire une détermination spécifique du coefficient de diffusion dans une eau de même composition.

Le pH est également un paramètre important à prendre en compte. Les mesures faites avec un gel récepteur à base de Chelex sont indépendantes du pH lorsque celui-ci est supérieur à 5 mais elles sous-estiment la concentration réelle pour des pH plus acides du fait de la compétition des protons sur les sites d'adsorption de la Chelex [13]. Le pH a également une influence sur la fixation à d'autres phases réceptrices. C'est par exemple le cas d'un gel récepteur à base d'oxyde de zirconium dont le point de charge nulle (pH_{zpc}) se situe entre 4 et 8 [75] et pour lequel un pH trop élevé diminue sa capacité d'adsorption des espèces anioniques. De plus, le pH peut également influencer la spéciation chimique des éléments traces impliqués dans des couples acido-basiques et donc modifier ce que peut capter l'échantillonneur DGT.

Comme vu dans la section précédente, la présence d'autres espèces compétitrices se fixant à la phase réceptrice peut également influencer la mesure [68]. Ainsi, on peut être amené à diminuer les temps d'exposition des échantillonneurs afin que le gel récepteur ne soit pas saturé.

La présence de ligands pouvant former des complexes avec les éléments traces à mesurer complique considérablement l'interprétation des résultats de DGT. Si les complexes sont labiles et diffusent de la même manière que l'ion libre, alors l'équation (4) donnera bien la concentration en espèces labiles. C'est le cas des complexes inorganiques simples (carbonates, hydroxydes, sulfates et chlorures). Certains complexes organiques (acides fulviques et humiques) sont suffisamment labiles pour se dissocier dans le gel diffusif, mais possèdent un coefficient de diffusion différent de celui de l'ion libre. Dans ce cas il faut prendre en compte l'équation (7) [45] (cas simplifié où on ne prend pas en compte la couche limite de diffusion et la diffusion latérale) où M et ML désignent respectivement l'ion libre et le complexe.

$$m = \frac{(D_M C_M + D_{ML} C_{ML}) t A}{\Delta_g} \quad (7)$$

Même si l'on connaît les coefficients de diffusion de l'ion libre (D_M) et du complexe (D_{ML}), on ne peut pas calculer directement les concentrations en métal libre (C_M) et complexé (C_{ML}) à partir de la seule mesure de m . Celles-ci peuvent alors être estimées à partir de modèles afin de déterminer une concentration maximale correspondant à la situation où tous les

complexes seraient labiles [76,77]. En pratique, ces considérations s'appliquent peu dans le milieu naturel où l'on ne connaît pas nécessairement les complexes mis en jeu ; on mesure alors une concentration en espèces DGT-labiles (C_{DGT}) qui est plus un paramètre opérationnel qu'une concentration réelle.

Ainsi, il est nécessaire d'avoir une connaissance de la composition du milieu (force ionique, pH, présence d'espèces compétitrices ou complexantes) pour interpréter les résultats renvoyés par la méthode DGT de manière fiable.

L'encrassement du dispositif : développement algal et bactérien et dépôt de matières en suspension

Après plusieurs jours voire plusieurs semaines d'exposition d'échantillonneurs dans le milieu aquatique naturel, on peut voir apparaître la formation d'un dépôt. Celui-ci est constitué de micro-organismes (bactéries, algues, champignons) intégrés dans une matrice de substances polymériques extra-cellulaires dans laquelle se déposent également des particules minérales provenant des matières en suspension [78]. Dans la littérature, on parle souvent de « biofilm », ce qui exclut la partie minérale ; nous parlerons ici plus généralement d'encrassement ou de dépôt.

Dans plusieurs applications industrielles, le développement de biofilm est vu comme une nuisance [79], c'est également le cas dans l'échantillonnage passif [80]. S'il est parfois suspecté d'être responsable d'interférences sur l'échantillonnage par DGT, son influence réelle n'a été que très peu étudiée. Pichette *et al.* [81] ont déployé des dispositifs DGT dans des bassins d'élevage de poisson pour la mesure du P. Ils ont constaté des différences entre les prélèvements ponctuels et les déploiements DGT supérieurs à 4 jours et ce particulièrement dans des eaux relativement chaudes et riches en phosphates, et donc plutôt favorables à un développement algal. Ils attribuent alors ces déviations à la formation de développement algal qui agirait comme une couche de diffusion supplémentaire qui limiterait le passage du P au travers du filtre encrassé. Uher *et al.* ont été les premiers à étudier directement l'influence de l'encrassement sur la mesure DGT [11]. Ils ont montré que le dépôt a eu un impact sur l'échantillonnage de plusieurs métaux au bout de 10 jours d'exposition dans des eaux usées favorisant particulièrement le développement bactérien [11] et au bout de 8 jours dans une eau de rivière [12]. Au bout de 22 jours la masse accumulée par un dispositif était alors sous-estimée d'en moyenne 67 % par rapport à des dispositifs renouvelés régulièrement (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn). Pour expliquer la manière dont l'encrassement agit, ils ont écarté l'hypothèse de la formation d'une couche inerte supplémentaire puisque tous les métaux n'étaient pas affectés de la même manière. Ils ont proposé un modèle d'interactions entre le métal, le dépôt et la phase réceptrice

(Chelex) en décrivant deux forces motrices qui gouvernent le transport du métal : la fixation du métal au biofilm, et la Chelex qui tire le métal sous forme d'ion libre (représentées sur la Figure I.7). Si le gradient de concentration imposé par la Chelex est suffisamment fort pour perturber la fixation du métal au dépôt alors la quantification ne devrait pas être influencée par la présence de dépôt. Le contraire sera observé si la fixation du métal au dépôt est l'étape limitante. Ces forces ont été modélisées à partir de considérations cinétiques et le modèle a pu expliquer des données expérimentales obtenues dans une eau naturelle pour plusieurs métaux (Cd, Co, Mn, Ni, Zn) même s'il ne correspondait pas pour le Cr, Cu et Pb [12].

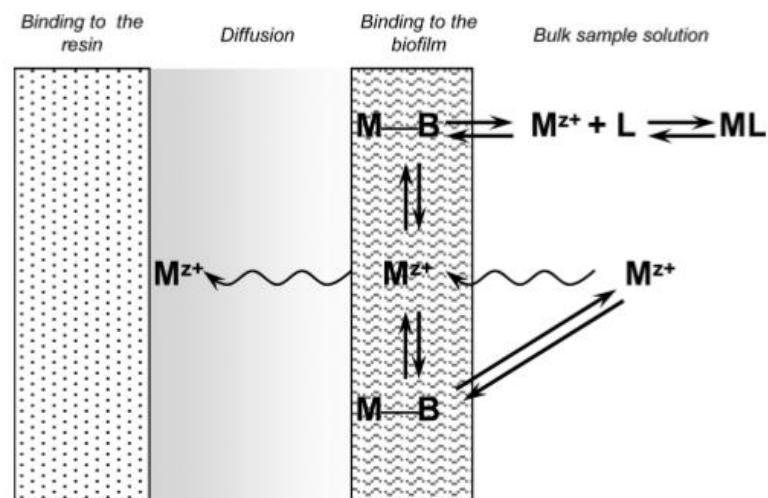


Figure I.7 : Représentation schématique du modèle cinétique proposé par Uher *et al.* 2012 [11]

Plus tard, Feng *et al.* ont étudié la formation de dépôts dans une eau riche en phosphates et son influence sur la diffusion du P au travers de mesures de coefficients de diffusion en utilisant des gels diffusifs surmontés de filtres avec un dépôt [82]. Ils ont constaté que le coefficient de diffusion diminuait linéairement avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt et ont proposé un modèle mathématique pour calculer un coefficient de diffusion corrigé, et donc une concentration corrigée qui prend en compte la formation du dépôt. Cependant ce modèle ne peut correspondre qu'à la nature du dépôt précisément obtenu dans cette étude et n'est nullement généralisable à tout dépôt. Ici ce dernier est à nouveau vu comme une couche supplémentaire de diffusion et les interactions avec les éléments traces ne sont pas discutées.

Si l'influence de l'encrassement semble avérée, quelques solutions pour pallier celui-ci ont été envisagées. Pichette *et al.* ont testé différents traitements du filtre dans le but de limiter le développement biologique lors de l'exposition des échantillonneurs : par des métaux (AgI et CuI₂), un antibiotique (le chloroamphénicol) et un antiseptique (le

glutaraldéhyde) [83]. Ce dernier s'est révélé inutilisable car il entraînait une diminution de l'épaisseur du gel diffusif. AgI a montré des interférences avec la mesure du phosphate dans certaines conditions (faible force ionique, présence de chlorures et pH inférieur à 4 et supérieur à 5). CuI_2 s'est révélé plus efficace pour réduire le développement algal que le chloroamphénicol. Si cette solution est envisageable pour la mesure du phosphate, elle n'est néanmoins pas applicable à celle des métaux puisque la présence de Cu interférerait avec leur mesure. Uher *et al.* ont testé l'utilisation d'une membrane supplémentaire en polycarbonate (disposée au-dessus d'une première membrane en polyéthersulfone) [11]. Les différences de texture et de groupes fonctionnels à la surface des deux membranes sont alors supposées favoriser un développement organique et minéral différent. L'utilisation de la membrane en polycarbonate a ainsi permis d'améliorer la quantification du Cd et du Ni dans des eaux usées mais a affecté celle du Cr et du Co. Cela montre que la nature du dépôt peut dépendre de la nature du filtre utilisé, et que les différents éléments traces interagissent différemment selon la nature du dépôt.

Si l'encrassement des échantillonneurs DGT a souvent été suspecté d'agir comme une simple couche inerte de diffusion supplémentaire [54,82–84], on sait pourtant qu'il existe des interactions entre certains éléments traces métalliques et métalloïdes et les dépôts organiques [85] et minéraux [78,86,87] et on considère plus récemment que ces interactions peuvent également avoir lieu à la surface du filtre des dispositifs DGT encrassés [11,12]. L'influence de l'encrassement sur la mesure DGT semble logiquement dépendre de sa nature [11]. Peu d'études se sont intéressées à la nature même des dépôts retrouvés à la surface des filtres : Feng *et al.* et Uher *et al.* ont observé au microscope électronique à balayage un développement de biofilm constitué principalement de diatomées [12,82] tandis que Buzier *et al.* ont également constaté la présence de dépôts organiques mais aussi, grâce à une analyse dispersive en énergie, des dépôts minéraux inertes (quartz, feldspaths, micas) et d'autres (oxydes de Fe, Mn, Ti) pouvant potentiellement adsorber les éléments traces et retarder leur diffusion [48]. La nature du dépôt peut être très variée selon les conditions du milieu échantillonné et il est donc compliqué d'évaluer et de chiffrer son influence sur la mesure DGT. Cependant, celle-ci a bien été montrée dans plusieurs cas, et des déploiements trop longs dans des milieux favorisant le développement d'un dépôt organique et minéral sont alors à éviter.

Ainsi on voit que la durée de déploiement est un paramètre crucial. En effet, si une exposition suffisamment longue est nécessaire pour négliger le régime transitoire d'établissement du gradient de concentration et obtenir une masse accumulée significative pour l'analyse, une exposition trop longue engendrera également un risque d'erreur par rapport à la capacité effective du gel récepteur qui pourrait être atteinte ainsi qu'à l'influence



possible du développement de biofilm et de dépôt minéral sur le filtre. La durée d'exposition est alors à adapter à chaque cas.

I.2.3. Incertitude des paramètres à déterminer

L'utilisation de l'équation (4) suppose la connaissance du coefficient de diffusion (D) des analytes dans le gel diffusif et de la masse accumulée (m) dans le gel récepteur. Cette dernière se détermine après l'éluion du gel récepteur et l'analyse de l'éluat. Il faut alors connaître l'efficacité de l'éluion, traduite par le facteur d'éluion (f_e). D et f_e sont des paramètres qui se déterminent en laboratoire. Si des valeurs de référence sont proposées dans la littérature scientifique, plusieurs méthodes sont décrites pour mesurer D avec des résultats parfois différents. De plus, des incohérences peuvent apparaître dans la mesure et l'utilisation de f_e .

Détermination du coefficient de diffusion : les deux méthodes

Principe des deux méthodes :

Zhang et Davison ont proposé une méthode pour mesurer le coefficient de diffusion à travers le gel diffusif [88] qui a ensuite été largement utilisée [21,72,89]. Elle repose sur l'utilisation d'une cellule de diffusion constituée de deux compartiments en plexiglas (Figure I.8). Une ouverture fait communiquer les deux compartiments dans laquelle un gel diffusif est intercalé. Le compartiment source est rempli d'une solution dopée en élément cible, tandis que le compartiment récepteur est rempli avec la même solution ne contenant pas cet élément. Celui-ci diffuse du compartiment source vers le récepteur à travers le gel diffusif. Le suivi de la concentration dans le compartiment récepteur en fonction du temps permet alors de déduire le coefficient de diffusion qu'on notera ici D_{cel} .

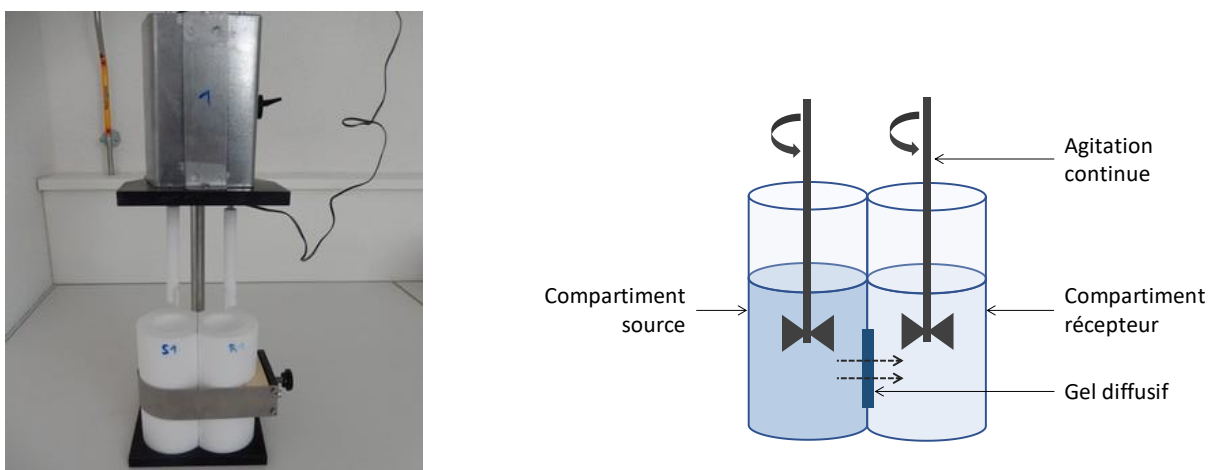


Figure I.8 : Photo et représentation schématique d'une cellule de diffusion

La seconde méthode consiste à déduire un coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) de l'exposition d'échantillonneurs DGT dans une solution de concentration connue. D_{eff} est

déduit de la droite d'accumulation de ces éléments dans la phase réceptrice, en fonction du temps.

Comparaison des deux méthodes dans la littérature :

Plusieurs études ont comparé les résultats obtenus par les deux méthodes, certains sont reportés dans le Tableau I.2 avec la valeur D_{cel}/D_{eff} . Les travaux de Zhang et Davison ont montré que les deux méthodes permettaient d'obtenir des résultats similaires avec moins de 5 % d'écart [13]. Ceci a été confirmé par Price *et al.* qui ont mesuré moins de 3 % de variation entre les 2 méthodes pour As, Se, V et P [22] (Tableau I.2). Pourtant, certains chercheurs se posent la question de la validité de la mesure en cellule de diffusion, des différences significatives étant apparues entre les résultats des deux méthodes [90,91,26,23,7,92]. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ces différences.

Bennett *et al.* ont constaté des valeurs données par la cellule de diffusion d'environ 20 % plus faibles que celles données par la méthode des DGT pour As et Se [26] (Tableau I.2). La géométrie de la cellule de diffusion utilisée leur faisait alors penser que la présence d'une couche limite de diffusion à la surface du gel pouvait expliquer les écarts observés. Plus tard, Panther *et al.* ont également observé des valeurs plus faibles de D_{cel} par rapport à D_{eff} (As, Mo, Se, V) alors qu'ils utilisaient une cellule de diffusion à géométrie améliorée afin de réduire l'épaisseur de la couche limite de diffusion [23]. Aussi, ils ont proposé une autre explication plausible à ces écarts : la diffusion latérale qui aurait lieu dans les dispositifs DGT augmenterait de 20 % l'aire effective, augmentant ainsi le flux d'élément qui diffuse à travers le gel et donc le coefficient de diffusion D_{eff} [73].

D_{cel} a également été trouvé inférieur à D_{eff} par Downard *et al.* dans le cas de complexes labiles ou modérément labiles avec des acides humiques et fulviques [90]. Ils ont expliqué ces écarts par des mécanismes différents ayant lieu lors de la mesure par cellule de diffusion et lors de la détermination avec des DGT. En effet, il existe deux forces motrices au sein du dispositif DGT : la diffusion lente du complexe dans le gel, et la phase réceptrice qui « tire » l'élément sous forme ionique imposant un gradient de concentration. Le complexe se dissocie dans le gel et l'ion libre se fixe à la phase réceptrice. Dans le cas de la cellule de diffusion, l'absence de cette seconde force freine la dissociation du complexe qui diffuse doucement à travers le gel, donnant lieu à un coefficient de diffusion (D_{cel}) plus faible qu'avec la méthode des DGT. Cette explication a été reprise par Drozdak *et al.* qui ont mesuré D_{cel} et D_{eff} pour l'U à différents pH [92] (Tableau I.2). Aux pH où l'U est complexé avec le CO_2 dissous (pH = 6 à 9), D_{cel} est inférieur à D_{eff} (jusqu'à 55 % d'écart à pH = 9). Inversement, ils ont observé un D_{cel} supérieur à D_{eff} lorsque l'ion libre UO_2^{2+} prédomine (pH = 3 et 4) mais ne proposent pas d'explication à cet écart.

La présence ou non de phase réceptrice peut aussi expliquer des différences pour des éléments pour lesquels la phase réceptrice est peu sélective. Garmo *et al.* expliquent ainsi que, dans les dispositifs DGT, ces éléments peuvent rétrodiffuser vers la solution [18]. D_{eff} est dans ce cas plus faible que D_{cel} . Ils expliquent de cette manière une valeur de D_{eff} mesurée avec des DGT-Chelex pour le Cd à pH < 5 inférieure au D_{cel} reporté dans la littérature.

Enfin, la méthode de la cellule de diffusion impose d'utiliser une concentration élevée en élément cible, de l'ordre du mg.L^{-1} . Or, certains éléments peuvent se trouver sous différentes formes en fonction de la concentration, par exemple le Cr. En effet, les formes prédominantes du Cr(III) dans l'environnement sont CrOH^{2+} et Cr(OH)_3 mais à plus forte concentration (supérieure à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ soit environ $50 \mu\text{g.L}^{-1}$) les produits d'hydrolyse $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$ peuvent aussi exister. De même, pour le Cr(VI), il conviendra de ne pas utiliser des concentrations trop élevées dans la cellule car HCrO_4^- se condense en ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à des concentrations supérieures à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (environ $0,5 \text{ g.L}^{-1}$) [93]. Shiva *et al.* ont mesuré un D_{cel} très inférieur à D_{eff} pour V et W (respectivement 57 % et 34 % plus faible) et ont expliqué ces écarts par la proportion plus importante d'espèces polyoxométallates à la concentration utilisée dans la cellule de diffusion (5 mg.L^{-1} comparé à $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la mesure par DGT).



Élément	D_{cel}	D_{eff}	D_{cel}/D_{eff}	Référence
As(III)	7.65 ± 0.09	7.45 ± 0.04	1.03	[22]
As(V)	6.10 ± 0.06	6.05 ± 0.05	1.01	
Se(IV)	7.30 ± 0.08	7.05 ± 0.07	1.04	
Se(VI)	7.22 ± 0.08	7.10 ± 0.05	1.02	
V(V)	6.70 ± 0.06	6.73 ± 0.08	1.00	
PO_4^{3-}	6.09 ± 0.12	6.01 ± 0.07	1.01	
As(III)	8.29 ± 0.13	10.5 ± 0.25	0.79	[26]
As(V)	5.57 ± 0.05	6.83 ± 0.13	0.75	
Se(IV)	7.07 ± 0.11	8.91 ± 0.14	0.79	
As(V)	5.54 ± 0.17	6.78 ± 0.24	0.82	[23]
Mo(VI)	6.28 ± 0.13	6.81 ± 0.28	0.92	
Sb(V)	6.04 ± 0.12	6.86 ± 0.30	0.88	
V(V)	7.14 ± 0.04	8.02 ± 0.35	0.89	
W(VI)	6.89 ± 0.08	6.26 ± 0.37	1.10	
Al	4.14 ± 0.13	4.28 ± 0.19	0.97	[7]
Cd	5.36 ± 0.18	5.56 ± 0.21	0.96	
Co	5.03 ± 0.17	5.88 ± 0.20	0.86	
Cu	5.27 ± 0.19	5.34 ± 0.19	0.99	
Mn	4.95 ± 0.18	5.11 ± 0.22	0.97	
Ni	5.13 ± 0.18	5.65 ± 0.22	0.91	
Pb	6.80 ± 0.24	7.70 ± 0.29	0.88	
Zn	5.39 ± 0.23	5.78 ± 0.24	0.93	
As	5.36 ± 0.22	5.96 ± 0.20	0.90	
Mo	5.58 ± 0.24	7.24 ± 0.19	0.77	
Sb	5.50 ± 0.22	6.74 ± 0.24	0.82	
V	3.88 ± 0.14	8.92 ± 0.27	0.44	
W	4.28 ± 0.22	6.50 ± 0.34	0.66	
U à pH 3	7.20 ± 0.26	4.53 ± 0.20	1.59	
U à pH 4	7.37 ± 0.47	4.58 ± 0.19	1.61	
U à pH 5	4.88 ± 0.19	3.97 ± 0.16	1.23	
U à pH 6	3.88 ± 0.17	4.54 ± 0.40	0.85	
U à pH 7	2.99 ± 0.09	4.40 ± 0.32	0.68	
U à pH 8	2.44 ± 0.09	4.55 ± 0.22	0.53	
U à pH 9	1.90 ± 0.06	4.24 ± 0.27	0.45	

Tableau I.2 : Coefficients de diffusion ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à 25°C reportés dans la littérature, déterminés selon les deux méthodes.



Quelle méthode privilégier ?

Les différents aspects évoqués ici tendent à privilégier la méthode de détermination par DGT. En effet, elle permet de se placer dans des conditions plus proches de celles qui seront rencontrées lors d'un déploiement DGT dans des eaux naturelles : de manière évidente, la géométrie de l'outil est la même donc les phénomènes de diffusion latérale et de couche limite de diffusion seront similaires, de plus la présence de la phase réceptrice assure une dissociation équivalente des complexes, et la méthode permet de travailler avec des concentrations beaucoup plus faibles et donc plus proches des concentrations trouvées dans l'environnement.

Pourtant, la méthode de détermination par la cellule de diffusion est beaucoup plus facile et rapide à mettre en œuvre : la mesure est réalisée sur des temps plus courts et nécessite moins de manipulations puisque seul le gel diffusif est utilisé et non des dispositifs DGT complets. Aussi, cette méthode peut rester appropriée dans certains cas, lorsque les espèces concernées ne se complexent pas ou si elles ne changent pas de forme à forte concentration.

Par ailleurs, la confrontation des deux mesures peut être utile, puisque des écarts entre D_{eff} et D_{cel} peuvent mettre en évidence la présence de certains phénomènes comme la complexation ou la rétrodiffusion des éléments dans le gel.

Le facteur d'éluion

À quoi sert-il ?

La détermination de la masse accumulée dans le gel récepteur (m) passe nécessairement par une étape préalable d'éluion ou de minéralisation de celui-ci. Une minéralisation du gel permet théoriquement une récupération totale de la masse accumulée, contrairement à une éluion. Cependant, cette méthode comporte plusieurs inconvénients : la manipulation est plus longue, elle nécessite l'utilisation de réactifs tels que des acides forts concentrés, et elle implique une dilution plus importante de l'analyte ce qui peut considérablement augmenter les limites de détection et de quantification de la méthode.

Ainsi, m est plutôt usuellement déterminée grâce à une étape d'éluion qui nécessite alors la détermination préalable d'un facteur d'éluion (f_e). Celui-ci correspond à l'efficacité de l'éluion du gel récepteur ($f_e = 1$ correspondant à une éluion totale). Pour les gels récepteurs à base de Chelex, l'éluion consiste à laisser tremper le gel dans de l'acide nitrique, généralement dilué, pendant un certain temps. L'analyse de l'éluat permet ensuite, grâce à



la connaissance du facteur d'élution, de déduire la masse accumulée. D'autres éluats tels que la soude ont pu être utilisés pour d'autres phases réceptrices.

Comment est-il déterminé et utilisé ?

Généralement, le facteur d'élution est déterminé sur un gel récepteur en deux étapes : celui-ci est d'abord immergé dans une solution connue contenant l'analyte afin de le charger avec une masse d'élément connue, puis élué. Le facteur d'élution est le rapport entre la masse retrouvée dans l'éluant et la masse fixée lors de la première étape ($m_{fixée}$, déterminée par la différence de concentration dans la solution de charge avant et après l'immersion du gel).

f_e a été déterminé pour la Chelex pour quelques éléments (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) dans les premiers travaux de Zhang et Davison [13]. L'utilisation d'une valeur moyenne standard de 0,8 a alors été suggérée pour l'élution de gels Chelex (sauf pour Fe dont l'élution s'est avérée moins efficace). Suite à ces premiers travaux, certains utilisateurs ont à nouveau déterminé des facteurs d'élution pour les mêmes ou pour d'autres éléments [17,24,27,43,73,90,92,94–101] tandis que d'autres ont utilisé la valeur standard de 0,8 [66,102–109]. Les utilisateurs de gels avec une autre phase réceptrice que la Chelex ont déterminé des facteurs d'élution adaptés [22,39,43].

Les erreurs autour du f_e

Le facteur d'élution est un paramètre relativement simple à comprendre et à déterminer expérimentalement, aussi est-il rarement clairement défini et sa détermination rarement explicitée dans les détails. On se rend compte alors que certaines erreurs ou imprécisions peuvent être faites :

(i) Beaucoup d'études utilisent les mêmes conditions d'élution pour la Chelex (indiquées par DGT[®] Research qui commercialise l'outil) soit 1 mL de HNO₃ à 1 M pendant 24 h. Cependant, il existe également une variabilité des conditions utilisées avec notamment des volumes d'élution pouvant aller de 1 à 10 mL ou encore des concentrations d'acide nitrique allant de 1 à 5 M, voire de l'acide non dilué. Pourtant la valeur standard de 0,8 pour le facteur d'élution peut être utilisée indépendamment des conditions d'élution employées alors que l'influence des conditions d'élution sur le facteur d'élution n'a été que très peu étudiée. Par exemple, Zhang et Davison ont trouvé que la valeur de f_e restait stable pour une concentration d'acide nitrique entre 2 et 3 M mais n'ont pas testé au-delà [13] tandis que Forsberg *et al.* utilisent la valeur standard de 0,8 avec une concentration en acide nitrique de 5 M [105].

(ii) Si l'on regarde l'ensemble des valeurs de f_e déterminées expérimentalement pour la Chelex dans les mêmes conditions (élution avec 1 mL de HNO₃ à 1 M), des écarts

pouvant aller par exemple jusqu'à 25 % pour le Pb sont constatés (0,75 à 0,935 [43,96]) (ces considérations sont d'avantage détaillées dans le Chapitre III). Cette dispersion des valeurs montre que l'utilisation d'une valeur standard plutôt qu'une valeur préalablement déterminée expérimentalement peut considérablement augmenter l'incertitude sur la mesure DGT.

(iii) Deux méthodes peuvent être utilisées pour calculer la masse accumulée par la phase réceptrice d'un échantillonneur DGT, elles sont schématisées dans le Tableau I.3. La différence vient de la considération ou non du volume du gel récepteur. En effet, lors de l'éluion, le gel ajoute un volume (V_g) non négligeable au volume d'éluat (V_e) (d'autant moins négligeable que V_e est faible). Ainsi on peut choisir de prendre en compte ou non V_g . Lorsqu'il est pris en compte (méthode 1 dans le Tableau I.3), f_e représente la fraction d'analyte qui est décrochée des grains de Chelex (mais présent dans l'eau contenue dans le gel, en équilibre avec l'éluant). V_g doit alors être pris en compte dans la détermination de f_e (équation (8)) ainsi que dans le calcul de m (équation (10)). Si V_g n'est pas pris en compte (méthode 2, équations (9) et (11)), f_e représente uniquement la fraction d'analyte qui est éluee du gel récepteur (grains de Chelex + gel). Même si la méthode 2 est plus simple et engendre moins d'incertitudes, les deux méthodes sont justes puisqu'il suffit d'être cohérent en considérant ou non le volume du gel de la même manière dans les deux étapes de calcul.

Méthode 1 : en considérant V_g	Méthode 2 : sans considérer V_g
1. Détermination préalable du facteur d'éluion	
$f_e = \frac{C_e(V_e + V_g)}{m_{fixée}}$ (8)	$f_e = \frac{C_e V_e}{m_{fixée}}$ (9)
2. Calcul de la masse fixée par le gel récepteur	
$m = \frac{C_e(V_e + V_g)}{f_e}$ (10)	$m = \frac{C_e V_e}{f_e}$ (11)

Tableau I.3 : Deux méthodes pour calculer m .

À l'exception de Zhang et Davison (dont la mesure de f_e est faite directement sur des grains de Chelex et non sur un gel récepteur [13]) et Downard *et al.* qui utilisent explicitement la méthode 1 [90], presque aucune information n'est disponible sur la méthode de détermination du facteur d'éluion. Cependant, la proximité entre certains des résultats de la littérature et ceux obtenus dans ces travaux de thèse (présentés dans le Chapitre III) laissent penser que la plupart des valeurs de f_e ont été déterminées sans considérer V_g (méthode 2, équation (9)), pourtant la grande majorité des travaux utilisent ensuite la formule avec V_g pour le calcul de m (méthode 1, équation (10)) au lieu de s'en tenir à la méthode 2 (équation

(11)) [43,73,94], introduisant jusqu'à 16 % d'erreur sur m (pour $V_e = 1$ mL et $V_g = 0,16$ mL [45,90]). Ainsi, il est important de garder une cohérence entre la détermination de f_e et le calcul de m .

Ces considérations autour de V_g laissent également planer un doute quant aux valeurs obtenues par Zhang et Davison [13] et donc à la valeur référence de 0,8. En effet, nos travaux ont permis d'obtenir des valeurs de f_e sensiblement plus élevées (par exemple 15 % pour le Cu), ce qui est aussi le cas des autres travaux de la littérature si on considère que V_g n'a en effet pas été considéré [43,48]. Ceci ne serait pas surprenant puisque Zhang et Davison ont déterminé f_e directement sur des grains de Chelex avec un ratio solide/liquide bien plus élevé que dans des conditions usuelles d'élution de gels récepteurs.

L'incertitude de la technique DGT est généralement de l'ordre de 10 %. Kreuzeder *et al.* ont déterminé expérimentalement une incertitude de 9,9 % sur C_{DGT} (cas du Cd à environ 500 $\mu\text{g/L}$) en utilisant un f_e déterminé expérimentalement [98]. 53 % de cette erreur a été attribué à l'incertitude sur la mesure de f_e , ce qui montre d'autant plus l'importance d'utiliser un facteur d'élution adapté.

I.3. Développement de l'outil DGT : les évolutions

I.3.1. Les évolutions récentes

Une diversité toujours plus grande de phases réceptrices est utilisée afin de cibler le plus grand nombre d'éléments traces métalliques et métalloïdes. Récemment, de nouveaux types d'espèces ont également été ciblées : les molécules organiques, avec le développement de dispositifs qui ont été appelés o-DGT ou « organic-DGT ». Les phases réceptrices XAD18 et Oasis® HLB ont été utilisées respectivement pour l'échantillonnage d'antibiotiques [110,111], et de molécules pharmaceutiques [112] et pesticides [113]. Ainsi, si la méthode a été initialement développée pour les éléments traces métalliques et métalloïdes, elle présente un potentiel intéressant pour être adaptée à de nombreuses espèces.

La tendance est également à la miniaturisation des échantillonneurs, permettant principalement l'utilisation de plus de dispositifs dans un volume restreint. Ainsi ont vu le jour un échantillonneur DGT miniaturisé (fenêtre d'exposition de 5 mm de diamètre) au design amélioré pour supprimer la diffusion latérale [114], ou encore des échantillonneurs sphériques appelés « diffusive milligel » (DMG) permettant une surface de contact liquide/solide plus grande [115]. Cependant ces développements restent marginaux et une uniformisation des techniques et donc des dispositifs utilisés reste préférable pour une meilleure comparaison des résultats entre eux, d'autant plus que la connaissance de l'outil initialement développé ne cesse de s'améliorer.

La technique DGT a d'abord été considérée comme impropre à la mesure des nanoparticules de métaux qui seraient trop volumineuses pour passer dans les pores du gel diffusif. Pourtant, Van der Veecken *et al.* et Pouran *et al.* ont conclu que leurs expériences mettaient en évidence la diffusion dans le gel diffusif de nanoparticules jusqu'à 254 nm [116,117]. Ces résultats ont été remis en cause par Zhang et Davison qui ont expliqué que les nanoparticules diffusent tellement lentement dans le gel diffusif qu'elles ne pourraient être mesurées sensiblement que si elles mesurent moins de 2 nm [63] et qui critiquent la démarche expérimentale appliquée par Pouran *et al.* [4]. D'avantage de travaux semblent nécessaires concernant la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la mesure de nanoparticules par la technique DGT.

I.3.2. Analyse de la spéciation rédox par la technique DGT

La spéciation des éléments traces

Habituellement, la toxicité d'un élément chimique est intimement liée à sa concentration et sa spéciation chimique [118]. Pour les espèces impliquées dans des réactions d'oxydoréduction dans les conditions environnementales vient aussi s'ajouter sa distribution entre ses différentes formes rédox. Aussi, la seule mesure de la concentration totale en élément est insuffisante pour évaluer la toxicité d'une eau. La détermination de la spéciation rédox est alors devenue un enjeu analytique majeur [62]. L'analyse traditionnelle par échantillonnage ponctuel est cependant souvent compliquée par les réactions d'oxydoréduction qui peuvent se produire dans l'échantillon après son prélèvement (pendant le transport, le stockage ou les traitements). Des méthodes de spéciation rédox par la technique DGT permettent de répondre à cette problématique en permettant une séparation des différentes formes rédox *in situ*. Pour cela des phases réceptrices sélectives de différents états d'oxydation de certains éléments ont été utilisées.

La détermination de la spéciation redox de As a été rendue possible par l'utilisation de deux dispositifs DGT contenant chacun un gel récepteur différent : un gel de silice fonctionnalisée par du 3-mercaptopropyle permet d'échantillonner As(III) labile [32,119] tandis qu'un gel à base de TiO₂ (Metsorb®) [32,119] ou de ferrite de zinc (ZnFe₂O₄) [120] échantillonne le labile total (As(III) + As(V)). Sur le même principe, la spéciation de Sb a été déterminée par l'utilisation de la même phase de silice fonctionnalisée par du 3-mercaptopropyle (échantillonnage de Sb(III)) [121,122] et de la phase Metsorb® (Sb(III) + Sb(V)) [122]. Le principe de ces techniques est donc d'utiliser plusieurs dispositifs DGT différents pour échantillonner *in situ* les espèces de différents degrés d'oxydation.

Le cas du chrome

Les sources de Cr dans l'environnement sont diverses, d'origine naturelle (par exemple par érosion des roches, retombées atmosphériques ou lixiviation des sols) et anthropologique (par exemple par des rejets de l'industrie métallurgique et chimique, tannerie, teinture) [93,123]. Le Cr existe dans les eaux naturelles sous deux degrés d'oxydation : +III et +VI. Son diagramme E-pH est représenté sur la Figure I.9. Dans le domaine de pH des eaux naturelles, le Cr(III) est présent sous forme de CrOH^{2+} et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dissous. Sa solubilité est faible entre les pH 5,5 et 12 où $\text{Cr}(\text{OH})_3$ précipite ($\text{pK}_s = 30,2$ [124]). Le Cr(VI) se trouve sous forme de HCrO_4^- , CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, très solubles dans l'eau. La toxicité du Cr dépend de son état d'oxydation : le Cr(III) est considéré comme un élément essentiel à la vie, tandis que le Cr(VI) est reconnu pour être cancérigène [93,125,126].

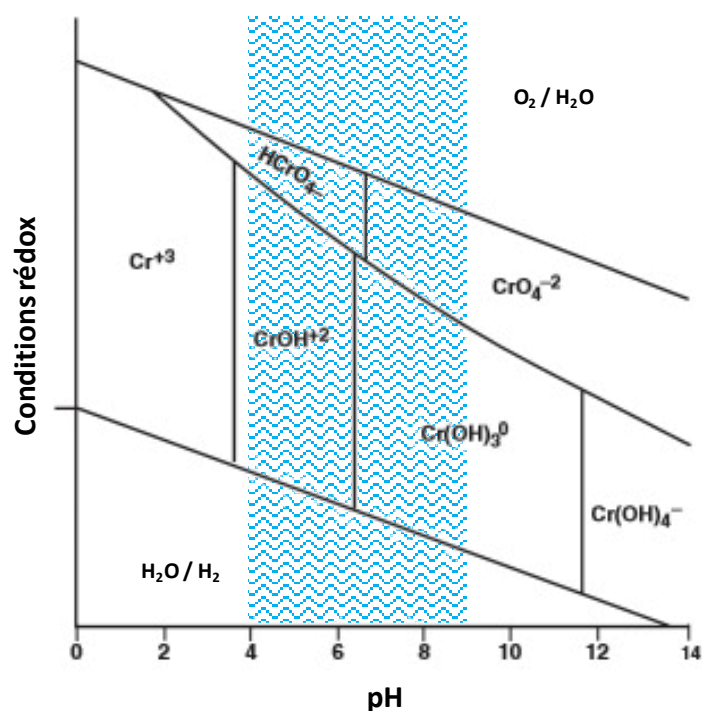


Figure I.9 : Diagramme E-pH du Cr, la zone bleue correspond au domaine de pH usuels des eaux naturelles. Adapté de McNeill *et al.* (2012) et Kotas et Stasicka (2000) [93,123].

Il est donc important de pouvoir discriminer les deux états d'oxydation lors de la mesure du Cr. Plusieurs stratégies ont été adoptées dans ce but et sont résumées dans le Tableau I.4. La plupart reposent sur le même principe utilisé pour la spéciation de As et Sb avec un échantillonnage sélectif *in situ* d'un des état d'oxydation du Cr [127–130], et d'autre sur une élution ou une détection sélective après échantillonnage [131,132]. Ernsterger *et al.* ont montré que l'utilisation de la phase réceptrice Chelex permettait un échantillonnage sélectif du Cr(III) avec une accumulation négligeable du Cr(VI) [127]. En effet, la Chelex est une résine échangeuse de cations et les formes du Cr(VI) sont exclusivement anioniques. Avec

le même dispositif, ils ont également pu échantillonner le Cr(VI) au niveau du gel diffusif, c'est la technique DET (*diffusive equilibrium in thin films*) : le Cr(VI) s'équilibre entre le milieu échantillonné et le gel diffusif. La limite de détection de cette technique est plus élevée qu'avec la technique DGT (300 ng/L pour le Cr(VI) contre 8 ng/L pour le Cr(III) [127]). En effet le Cr(VI) n'est pas concentré dans le gel, et l'éluion de ce dernier entraîne une dilution. De plus cette technique ne permet pas d'intégration dans le temps de la concentration.

Plusieurs phases réceptrices ont été utilisées pour échantillonner sélectivement le Cr(VI) (Tableau I.4) [128–130,133]. Elles ont montré une accumulation négligeable du Cr(III), une robustesse sur la gamme de pH des eaux naturelles et une bonne corrélation avec une méthode traditionnelle de quantification du Cr(VI) par colorimétrie (méthode à la diphénylcarbazine). Ainsi, l'utilisation de deux types de DGT (avec une phase Chelex et avec une phase sélective du Cr(VI)) permet de quantifier les deux états d'oxydation du Cr.

Devillers *et al.* proposent d'utiliser une seule phase réceptrice à base d'oxyde de zirconium capable de fixer le Cr total, puis de séparer les deux états d'oxydation après l'échantillonnage par une éluion sélective [131]. Cette méthode s'est montrée robuste sur une faible gamme de pH (4 à 6) pour une mesure simultanée du Cr(III) et du Cr(VI). Ces travaux sont présentés dans le IV.1 de ce manuscrit. Yao *et al.* ont également utilisé une phase réceptrice d'oxyde de zirconium qui, couplée à une méthode colorimétrique à la diphénylcarbazine, permet d'obtenir une cartographie en deux dimensions de la concentration en Cr(VI) pour une application principalement à l'échantillonnage dans les sédiments [132].



Référence	Phases réceptrices	Stratégie
Ernstberger <i>et al.</i> 2002 [127]	<ul style="list-style-type: none"> Chelex 100 	Échantillonnage du Cr(III) dans le gel récepteur
		Échantillonnage du Cr(VI) dans le gel diffusif (technique DET)
Chen <i>et al.</i> 2014 [128]	<ul style="list-style-type: none"> Sel d'ammonium polyquaternaire 	Échantillonnage du Cr(VI)
Guo <i>et al.</i> 2014 [133]	<ul style="list-style-type: none"> Solution d'acide polyaspartique Sel d'ammonium polyquaternaire 	Échantillonnage du Cr(III)
		Échantillonnage du Cr(VI)
Pan <i>et al.</i> 2015 [129]	<ul style="list-style-type: none"> N-methyl-D-glucamine 	Échantillonnage du Cr(VI)
Suarez <i>et al.</i> 2016 [130]	<ul style="list-style-type: none"> Chelex 100 DE81 (membrane échangeuse d'anion) 	Échantillonnage du Cr(III)
		Échantillonnage du Cr(VI)
Devillers <i>et al.</i> 2016 [131]	<ul style="list-style-type: none"> Oxyde de zirconium 	Échantillonnage du Cr total Puis élution sélective du Cr(III) et du Cr(VI)
Yao <i>et al.</i> 2016 [132]	<ul style="list-style-type: none"> Oxyde de zirconium 	Quantification du Cr(VI) par méthode colorimétrique

Tableau I.4 : Phases réceptrices et stratégies mises en place pour la spéciation du Cr par la technique DGT



Chapitre II. Matériel et méthode

II.1. Protocoles généraux

II.1.1. Matériel et qualité des réactifs

Liste des réactifs et matériel :

Les réactifs et le matériel utilisés sont présentés dans le Tableau II.1.

Réactif / Matériel	Caractéristique	Fournisseur
Eau ultrapure (EUP)	Résistivité > 18,2 MΩ.cm	MilliQ
HNO ₃ « analytique »	Pureté ≥ 69 % Impureté maximale en éléments traces 200 ppb	Carlo Erba
HNO ₃ « ultrapur » :	Pureté ≥ 65 % Impureté maximale en éléments traces entre 1 et 10 ppb selon les éléments	Prolabo
HNO ₃ « hyperpur »	Pureté ≥ 67 % Impureté maximale en éléments traces entre 10 et 50 ppt selon les éléments	Fisher Scientific
H ₂ SO ₄ « analytique »	Pureté ≥ 96 %	Panreac AppliChem
HCl « analytique »	Pureté ≥ 37 % Impureté maximale en éléments traces comprise entre 10 et 100 ppb	Prolabo
H ₂ O ₂	Pureté ≥ 30 %	Sigma-Aldrich
NaOH	Pureté ≥ 98 %	Prolabo
NaNO ₃	Pureté ≥ 99,5 %	Prolabo
Acrylamide	Pureté ≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Agent réticulant « cross-linker »	Produit breveté Solution aqueuse à 2 %	DGT Research Ltd
Persulfate d'ammonium	Pureté ≥ 98 %	Fisher Scientific
N,N,N',N'- tétraméthyléthylènediami ne (TEMED)	Pureté ≥ 99,5 %	Sigma-Aldrich
Chelex-100	Granulométrie : 100 – 200 mesh	Bio-Rad

Réactif / Matériel	Caractéristique	Fournisseur
Chelex-100	Granulométrie : 200 – 400 mesh	Sigma-Aldrich
ZrOCl ₂ , 8 H ₂ O	Pureté ≥ 98 %	Sigma-Aldrich
3-[N-morpholino]propanesulfonique (MOPS)	Pureté ≥ 99,5 %	Fluka
HIO ₄	Pureté ≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Acide thiobarbiturique	Pureté ≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Dyméthylsulfoxyde (DMSO)	Pureté ≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Sel d'ammonium 2-keto-3-deoxyoxtonate (KDO)	Pureté ≥ 97 %	Sigma-Aldrich
Supports et bagues DGT	Produits brevetés	DGT Research Ltd
Filtres en polycarbonate (PC)	Pores 0,4 µm Épaisseur 0,02 mm Diamètre 25 mm	Whatman

Tableau II.1 : Réactifs utilisés

Éléments traces :

Différentes solutions mères en éléments traces sont préparées en fonction de leur utilisation :

- Pour le Chapitre III : 8 solutions mono-élémentaires de Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) à la concentration de 0,25 mol.L⁻¹ chacune ;
- Pour le Chapitre IV : une solution multi-élémentaire de Cd(II), Cu(II), Ni(II) et Pb(II) à 1 g.L⁻¹, une solution multi-élémentaire de As(V), Cr(VI), et Se(VI) à 1 g.L⁻¹ et une solution mono-élémentaire de Sb(V) à 0,1 g.L⁻¹ ;
- Pour le Chapitre V : 2 solutions mono-élémentaires de Cr(III) et Cr(VI) à 1 g.L⁻¹.

Ces solutions sont préparées à partir des sels listés dans le Tableau II.2.



Élément trace	Sel	Fournisseur
Al(III)	Al(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O	Fluka
As(V)	Na ₂ HAsO ₄	Sigma-Aldrich
Cd(II)	Cd(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	Fluka
Co(II)	Co(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	Sigma-Aldrich
Cr(III)	Cr(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O	Sigma-Aldrich
Cr(VI)	K ₂ CrO ₄	Sigma-Aldrich
Cu(II)	Cu(NO ₃) ₂ , 3H ₂ O	Fluka
Ni(II)	Ni(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	Fluka
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	Merck
Sb(V)	KSb(OH) ₆	Sigma-Aldrich
Se(VI)	Na ₂ SeO ₄	Sigma-Aldrich
Zn(II)	Zn(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	Sigma-Aldrich

Tableau II.2 : Sels utilisés pour les solutions d'éléments traces

Matériel :

Les appareils utilisés sont présentés dans le Tableau II.3.

Appareil	Fournisseur / Modèle
Système de réaction micro-ondes	Anton Paar Multiwave GO
Spectrométrie d'absorption atomique à atomisation électrothermique (ET-AAS)	Varian 880 Z
Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	Agilent 7700 X
Microscope électronique à balayage avec sonde à spectroscopie à rayons X (SEM-EDS)	Philips XL 30
Bain à ultrasons (210 W)	Bioblock Scientific TS 540
Spectrophotomètre UV, visible	Shimadzu UV-1800

Tableau II.3 : Appareils

II.1.2. Les différents types d'échantillonneurs

Plusieurs dispositifs DGT ont été utilisés suivant l'application visée. Leur utilisation consiste toujours en la fabrication préalable des gels récepteurs et diffusifs, puis en le montage des différentes parties du dispositif. Lors du montage, un gel récepteur, un gel

diffusif, puis un filtre sont superposés successivement sur le support en plastique, puis la bague est utilisée pour sceller le montage. Des gels récepteurs à base de Chelex ou d'oxyde de zirconium, des gels diffusifs de type APA (polyacrylamide) et des filtres en polycarbonate ont été utilisés. Si les échantillonneurs ne sont pas utilisés immédiatement après le montage, ils sont conservés pendant 24 h au maximum dans des sachets en plastique fermés avec quelques gouttes d'eau ultrapure afin de maintenir un taux d'humidité suffisant pour que les gels ne sèchent pas.

Les différents types de dispositifs DGT utilisés sont présentés dans le Tableau II.4 avec les étapes de récupération et d'analyse correspondantes. Celles-ci, ainsi que la fabrication des différents gels, sont décrites dans les sections suivantes.

Montage			Récupération	Analyse	Application
Gel récepteur	Gel diffusif	Filtre			
Chelex	APA	PC	Élution HNO ₃ (1 M)	ICP-MS	Quantification des cations Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)
ZrO	APA	PC	Élution NaOH (5.10 ⁻³ M) + H ₂ O ₂ (0,5 M)	ICP-MS	Quantification des oxyanions As(V), Cr(VI), Sb(V), Se(VI)
ZrO	APA	aucun	Élution NaOH (10 ⁻² M) puis minéralisation acide	ET-AAS	Analyse de la spéciation du Cr : Cr(III) et Cr(VI)

Tableau II.4 : Les différentes techniques DGT utilisées et leur application

II.1.3. Préparation des gels diffusifs et des gels récepteurs Chelex et Zr

Préparation de la solution de gel. La fabrication des gels nécessite la préparation d'une solution stock, identique pour tous les types de gels qui ont une base de polyacrylamide. Celle-ci contient 15 % d'acrylamide et 0,3 % d'un agent réticulant dérivé de l'agarose dans de l'eau ultrapure. 10 mL de cette solution sont préparés en mélangeant au vortex 4,75 mL d'eau ultrapure, 3,75 mL d'une solution d'acrylamide à 40 % (m/V, préalablement préparée par dissolution d'acrylamide) et 1,5 mL d'agent réticulant « cross-linker ». La solution de gel est obtenue par l'ajout à cette solution stock d'un initiateur, le persulfate d'ammonium (solution à 10 % (m/V) préparée le jour même par dissolution de persulfate d'ammonium), et d'un catalyseur, le N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TEMED). Pour un gel diffusif ou pour un gel récepteur Zr, à 10 mL de solution stock sont ajoutés 70 µL de persulfate d'ammonium à 10 % et 25 µL de TEMED. Pour un gel récepteur Chelex, on ajoute 2 g de

grains de Chelex 100 à la solution stock, puis 60 μL de persulfate d'ammonium à 10 % et 16 μL de TEMED.

Coulage et polymérisation. La solution de gel ainsi préparée est ensuite coulée immédiatement entre deux plaques en verre à l'aide d'une micropipette. Les plaques en verre sont séparées par des écarteurs en téflon d'une épaisseur de 0,5 ou 0,25 mm respectivement pour un gel diffusif ou pour un gel récepteur (Chelex ou Zr) et maintenues par des pinces serrantes. Le montage est placé dans une étuve à 45 °C pendant 45 min. Pour un gel Chelex, il est important que les plaques soient disposées à l'horizontale pendant le coulage et la polymérisation afin que les grains de Chelex décantent sur un côté de la plaque et restent homogènement répartis. La feuille de gel obtenue après polymérisation est ensuite retirée des plaques en verre et mise à tremper dans 500 mL d'eau ultrapure pendant 24 h pour permettre son hydratation. L'eau est renouvelée au moins 5 fois pendant cette phase d'hydratation afin d'éliminer les réactifs de polymérisation en excès par diffusion hors du gel. À ce stade, les gels diffusifs et les gels Chelex sont terminés et il ne restera plus qu'à en découper des disques, tandis qu'il reste à intégrer l'oxyde de zirconium pour le gel récepteur Zr.

Précipitation du Zr. La feuille de gel obtenue après les lavages à l'eau ultrapure est trempée pendant 2 h sous légère agitation dans 100 mL d'une solution de ZrOCl_2 à 0,1 mol.L⁻¹, puis rincée dans de l'eau ultrapure pendant 3 s et enfin trempée pendant 40 min sous légère agitation dans 100 mL d'une solution tampon d'acide 3-[N-morpholino]propanesulfonique (MOPS) à 0,25 mol.L⁻¹ ajusté à un pH de 7 (ajout de 0,3 g de NaOH puis NaOH à 1 mol.L⁻¹). La feuille de gel Zr ainsi obtenue est ensuite à nouveau hydratée et lavée dans des bains d'eau ultrapure régulièrement renouvelée.

Découpage des disques. Des disques de 2,5 cm de diamètre sont ensuite découpés dans chaque feuille de gel à l'aide d'un emporte-pièce en plastique. Les disques de gels diffusifs sont stockés dans une solution de NaNO_3 à 0,01 mol.L⁻¹ à 4 °C puis portés à température ambiante avant d'être utilisés. Les disques de gels récepteurs Chelex et Zr sont stockés dans de l'eau ultrapure à 4 °C.

II.1.4. Démontage et récupération de l'analyte

Démontage des échantillonneurs. Après leur exposition, les échantillonneurs DGT sont immédiatement rincés à l'eau ultrapure afin de stopper l'accumulation d'éléments traces. La bague fixante est ensuite retirée, et le gel récepteur est récupéré à l'aide d'une pince en plastique. Il est rincé en faisant couler quelques mL d'eau ultrapure et l'eau en surplus est éliminée sur du papier absorbant. Le gel est ensuite disposé dans un tube. L'analyte est alors extrait par élution ou par minéralisation.

Élution. Le gel récepteur est trempé dans un volume connu d'éluant afin d'être entièrement immergé. Il est laissé à 21 ± 2 °C pendant la durée de l'élution, puis l'éluat est analysé afin de déterminer la masse d'analyte récupérée. Les éluats utilisés et les conditions d'élution (durée, volume, concentration) diffèrent selon la nature de la phase réceptrice et de l'analyte ciblé. Les gels récepteur Chelex ont été élués avec 2 mL de HNO_3 à 1 mol.L^{-1} pendant 24 h pour les chapitres IV et V tandis que des conditions variables ont été appliquées pour le Chapitre III (voir II.2.2). Les phases réceptrices Zr ont été éluées avec 2 mL d'un mélange NaOH à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et H_2O_2 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 24 h pour le Chapitre IV et avec 2 mL de NaOH à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'élution sélective du Cr(VI) pour le Chapitre V.

Minéralisation. Cette opération est réalisée par un système de réaction micro-ondes. Un gel est disposé dans chaque matra auquel on ajoute 4 mL de HNO_3 « analytique » (69 %), 4 mL de HCl « analytique » (37 %) et 2 mL de H_2O_2 (30 %). Les matras sont portés à 180 °C pendant 40 min avant d'être refroidis. Le minéralisat obtenu est repris dans une fiole jaugée complétée à l'eau ultrapure avant analyse.

II.1.5. Analyses ET-AAS et ICP-MS

ET-AAS. Éluats, minéralisats et solutions d'exposition ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique à atomisation électrothermique (ET-AAS) équipé d'une correction par effet Zeeman pour la quantification du Cr. Les échantillons sont préalablement dilués si besoin et acidifiés à 1 % de HNO_3 « suprapur ». Des solutions étalons sont préparées et analysées au début de chaque série et la concentration de chaque échantillon est déterminée grâce à la pente de la droite d'étalonnage. Des blancs (eau ultrapure acidifiée) et une solution étalon sont analysés tous les 10 échantillons afin de repérer une éventuelle contamination ou une dérive de l'appareil. Pour chaque série d'analyses, la limite de quantification est déterminée par l'équation (12), où *MOY* et *SD* désignent respectivement la moyenne et l'écart type du signal de tous les blancs analysés.

$$LQ = MOY + 10 SD \quad (12)$$

ICP-MS. Les analyses multi-élémentaires ont été réalisées par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS, Agilent 7700X). Les échantillons sont préalablement dilués et acidifiés à 2 % de HNO_3 « hyperpur ». Une cellule de collision à Hg est utilisée pour l'analyse de Al, As, Co, Cr, Cu, Ni, Se et Zn pour supprimer les interférences polyatomiques. Des étalons internes sont ajoutés lors de l'injection des échantillons : ^{45}Sc ou ^{115}In pour l'analyse de Al, Co, Cr, Cu, Ni et Zn, ^{115}In pour As, Cd, Sb, Se et ^{209}Bi pour Pb. Un étalonnage externe est également réalisé au début de chaque série d'analyses. La justesse de l'analyse est vérifiée au début et à la fin de chaque série par l'analyse d'une solution référence d'eau de rivière (SLRS-5, National Research Council Canada). Des blancs et une

solution étalon sont injectés tous les 10 échantillons pour repérer une contamination ou une dérive de l'appareil. Les limites de quantification sont déterminées pour chaque série d'analyses selon l'équation (12).

II.2. Détermination des paramètres de calibration

II.2.1. Le coefficient de diffusion

Deux méthodes ont été utilisées dans ces travaux pour mesurer des coefficients de diffusion. Leur principe a été détaillé dans le Chapitre I (section I.2.3).

Méthode 1 : D_{cel} . Cette méthode repose sur l'utilisation d'une cellule de diffusion (Figure I.8). Celle-ci est constituée de deux compartiments en Plexiglas connectés par une fenêtre circulaire de 1,5 cm de diamètre dans laquelle est placé un disque de gel diffusif. Le compartiment récepteur est rempli avec 70 mL d'une solution de NaNO_3 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et le compartiment source avec 70 mL d'une solution de NaNO_3 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dopée à 2 mg.L^{-1} de l'élément cible. Les deux solutions sont ajustées au pH voulu par ajout de HNO_3 ou NaOH dilués. Chaque compartiment est agité en continu par un agitateur à hélice. 1 mL est prélevé dans le compartiment récepteur toutes les 10 ou 20 min et analysé. Le coefficient de diffusion est calculé à partir de la régression linéaire $m = f(t)$ (la masse d'élément transférée par diffusion vers le compartiment récepteur en fonction du temps). La pente de cette régression correspond à la formule $D_{cel}AC/\Delta_g$ où Δ_g est l'épaisseur du gel diffusif (0,77 cm), A est l'aire de la fenêtre d'exposition ($1,77 \text{ cm}^2$) et C la concentration en élément cible dans le compartiment source.

Méthode 2 : D_{eff} . Cette méthode nécessite l'utilisation d'échantillonneurs DGT complets. Cinq dispositifs sont déployés dans un bécher en plastique contenant 5 L d'une solution de NaNO_3 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de chaque élément trace ciblé. Les échantillonneurs sont retirés après différentes durées d'exposition : un après 8 h, trois après 24 h et un après 32 h. Ils sont immédiatement démontés pour une détermination de la masse accumulée. La concentration en éléments traces étant relativement faible, celle-ci peut sensiblement diminuer au cours de l'expérience par la simple accumulation des éléments traces dans l'échantillonneur. Un prélèvement de la solution est donc effectué au début de l'exposition et après chaque retrait d'échantillonneur afin de déterminer la concentration moyenne correspondant à l'exposition de chaque échantillonneur (C). Le coefficient de diffusion est alors calculé à partir de la pente $D_{eff}A/\Delta_g$ de la régression linéaire $m = f(C*t)$ où m est la masse en élément trace accumulée dans chaque échantillonneur et t la durée d'exposition de l'échantillonneur.

Quelle que soit la méthode utilisée, la détermination des coefficients de diffusion est réalisée à température constante (21 ± 2 °C) puis le coefficient de diffusion est corrigé afin d'en donner la valeur à 25 °C en utilisant l'équation (13) adaptée de Zhang et Davison [13]. T et T_{ref} sont les températures de mesure et de référence (ici 25 °C) et D_T et D_{Tref} sont les coefficients de diffusion aux températures T et T_{ref} respectivement.

$$\text{Log}D_T = \frac{1.37023(T - T_{ref}) + 8.36 \cdot 10^{-4}(T - T_{ref})^2}{109 + T} + \text{Log} \frac{D_{Tref}(273 + T)}{(273 + T_{ref})} \quad (13)$$

II.2.2. Le facteur d'élution

Pour déterminer le facteur d'élution f_e , un gel récepteur est d'abord agité dans une solution d'exposition de concentration connue en analytes et NaNO_3 à 10^{-2} mol.L⁻¹, puis élué. La solution d'exposition est analysée (ICP-MS) avant et après le trempage du gel pour déterminer la masse fixée sur le gel. L'éluat est analysé (ICP-MS) pour déterminer la masse éluee. Dans les chapitres IV et V, le facteur d'élution est déterminé selon l'équation (14) où C_e est la concentration de l'analyte dans l'éluat, V_e est le volume d'éluant utilisé (2 mL), V_g est le volume du gel récepteur (0,16 mL), m_i et m_f sont les masses initiale et finale dans la solution d'exposition.

$$f_e = \frac{C_e(V_e + V_g)}{m_i - m_f} \quad (14)$$

Dans le chapitre III, le facteur d'élution est déterminé selon l'équation (15) qui ne prend pas en compte le volume du gel récepteur.

$$f_e = \frac{C_e V_e}{m_i - m_f} \quad (15)$$

L'influence de la variation des conditions d'élution a été testée pour l'élution des gels récepteurs Chelex pour 8 éléments traces : Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn. Pour cela des conditions de référence ont été définies (en rouge dans le Tableau II.5) et les conditions ont été modifiées une à une selon le Tableau II.5 : la quantité d'élément fixée sur le gel ($n_{fixée}$), la granulométrie de la Chelex, la concentration de HNO_3 utilisé comme éluant (C_e), le volume d'éluant (V_e) et la durée d'élution (t). Al et Zn possédant des limites de quantification plus élevées que les 6 autres éléments, ils ont été fixés en quantité 10 fois plus importante ; la charge dans les conditions de référence est donc de $5 \cdot 10^{-2}$ μmol par disque pour Al et Zn et $5 \cdot 10^{-3}$ pour les autres éléments.

Conditions	Valeurs					
$n_{fixée}$ ($\mu\text{mol}/\text{disque}$)	5.10^{-5}	5.10^{-4}	<u>5.10^{-3}</u>	<u>5.10^{-2}</u>	5.10^{-1}	
Granulométrie (mesh)	<u>100 - 200</u>			200 - 400		
C_e (mol.L^{-1})	0,1	<u>1</u>	5	15		
V_e (mL)	<u>1</u>	2	5	10		
t (h)	1	4	8	<u>24</u>	48	120

Tableau II.5 : Les différentes conditions d'élution utilisées. Les valeurs soulignées correspondent aux conditions de référence.

II.3. Évaluation de l'influence de l'encrassement des filtres

Des filtres en polycarbonate ont été d'abord déployés dans des eaux naturelles afin qu'il s'y développe un dépôt. Ces filtres ont ensuite été utilisés pour déterminer le coefficient de diffusion effectif de plusieurs éléments traces tandis que le dépôt a été caractérisé en parallèle.

II.3.1. Déploiement des filtres dans 4 eaux naturelles

Des filtres ont été déployés dans 4 eaux de surface de nature différente :

- Une mare (campus de la Borie à Limoges) présentant des conditions eutrophes avec notamment une concentration en ions phosphates de $4,35 \text{ mg.L}^{-1}$ et en ions ammonium de $3,05 \text{ mg.L}^{-1}$;
- Le ruisseau exutoire de la tourbière des Dauges (Saint-Léger-la-Montagne, Haute-Vienne, bassin versant de la Vienne) présentant des conditions acides ($\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$) et pas de pression anthropique connue ;
- Un ruisseau en aval d'un rejet de lagune de traitement d'eaux usées d'une capacité de traitement de 500 EH (le Champi à Couzeix, Haute-Vienne, réseau hydrographique de l'Aurence, bassin-versant de la Vienne) ;
- Une rivière (l'Aixette à Lavignac, Haute-Vienne, bassin versant de la Vienne) présentant une pression agricole et urbaine modérée.

Les filtres en polycarbonate sont montés dans des dispositifs DGT dans lesquels le gel récepteur a été remplacé par un disque en téflon de 0,4 mm d'épaisseur. 30 dispositifs sont déployés dans chacune des 4 eaux naturelles, la moitié est récupérée après 14 jours et le reste après 28 jours. Après leur retrait, les dispositifs sont rincés et démontés et les filtres

sont immédiatement utilisés pour la détermination de D_{eff} ou stockés à 4 °C pour une future caractérisation du dépôt.

II.3.2. Détermination de D_{eff}

Le coefficient de diffusion effectif est déterminé selon la procédure décrite dans la section II.2.1 d'une part pour Cd, Cu, Ni et Pb en utilisant un gel récepteur Chelex et d'autre part pour As(V), Cr(VI), Sb(V) et Se(VI) en utilisant un gel récepteur Zr. Le principe est illustré par la Figure II.1. D_{eff} est déterminé pour chaque type d'encrassement en utilisant simultanément 5 filtres propres et 5 filtres préalablement encrassés sur un même site pendant une même durée dans le même béccher, de manière à être déployés dans une solution de même composition, étant donné que les filtres encrassés peuvent relarguer de la matière organique. Les gels récepteurs Chelex sont élués dans 2 mL de HNO_3 à 1 mol.L⁻¹ pendant 24 h et les gels Zr dans 2 mL d'un mélange NaOH à 5.10⁻³ mol.L⁻¹ et H₂O₂ à 0,5 mol.L⁻¹ pendant 24 h. Les éluats sont analysés par ICP-MS.

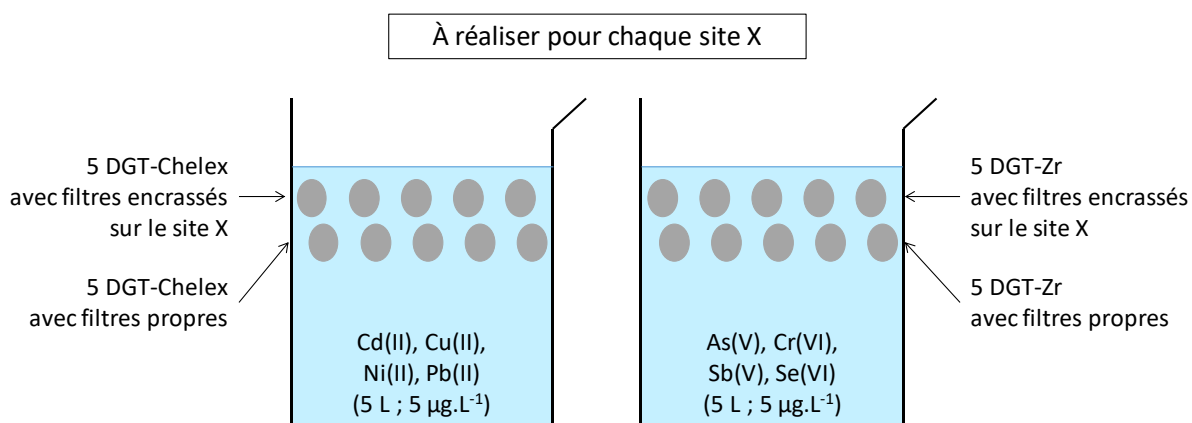


Figure II.1 : Schéma de principe de la détermination expérimentale de D_{eff}

II.3.3. Caractérisation des dépôts

Observation microscopique. Les filtres encrassés sont observés au microscope électronique à balayage avec sonde à spectroscopie à rayons X (SEM-EDS) pour une analyse de la morphologie et de la composition chimique du dépôt. Les filtres encrassés sont préalablement séchés dans un dessiccateur et recouverts d'une couche Au-Pd et une tension d'accélération de 20 kV est appliquée.

Matière organique extractible. La matière organique est extraite des filtres encrassés dans 10 mL d'eau ultrapure dans un bain à ultrasons pendant 2 h. L'absorbance est mesurée sur l'extrait pur ou dilué (pour respecter la gamme de mesure) à la longueur d'onde de 254 nm (A_{254}) en utilisant une cellule de 5 cm en quartz et un spectrophotomètre UV. Le blanc est mesuré sur de l'eau ultrapure. A_{254} est alors interprété comme un indicateur de la matière organique extractible.

Chlorophylle a. La population algale est étudiée au travers de la mesure de la chlorophylle a contenue dans un filtre encrassé. Le protocole suivant est adapté de la norme NF T90-117 [134]. La membrane est gardée à l'obscurité pendant son transport et son stockage (pas plus de 2 jours) puis la chlorophylle a est extraite avec 10 mL d'un mélange acétone/eau (90/10) pendant 15 min dans un bain à ultrasons. L'extrait est centrifugé à 3500 g pendant 10 min et le volume réajusté à 10 mL avec l'acétone à 90 %. L'absorbance à 665 nm et 750 nm (A_{0665} et A_{0750}) est immédiatement mesurée sur le surnageant (cuve en quartz 5 cm). Le surnageant est ensuite porté à $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ de HCl en ajoutant du HCl à 5 mol.L⁻¹ directement dans la cuve. L'absorbance est à nouveau mesurée aux mêmes longueurs d'onde (A_{a665} et A_{a750}). Le solvant d'extraction est utilisé pour la mesure du blanc. La masse de chlorophylle a est alors donnée par l'équation (16) où v est le volume de solvant d'extraction en mL et L la longueur de la cuve en cm.

$$m_a = 27 \times ((A_{0665} - A_{0750}) - (A_{a665} - A_{a750})) \times \frac{v}{L} \quad (16)$$

KDO. Le 2-keto-3-deoxyoctonate (KDO) est utilisé comme un indicateur de la population bactérienne. Il s'agit d'un constituant des lipopolysaccharides présent dans les bactéries Gram-négatives. Le protocole suivant est adapté de Karkhanis *et al.* [135]. Un filtre encrassé est coupé en petits morceaux puis chauffé avec 1 mL de H₂SO₄ à 0,1 mol.L⁻¹ à 100 °C pendant 30 min pour libérer le KDO. Après une centrifugation, 0,5 mL de la solution est prélevée et 0,25 mL de HIO₄ à 0,04 mol.L⁻¹ dans H₂SO₄ à 0,04 mol.L⁻¹ sont ajoutés ; le mélange est laissé à température ambiante pendant 20 min. 0,25 mL de NaAsO₂ à 2,6 % dans HCl à 0,5 mol.L⁻¹ est ensuite ajouté. Quand la couleur brune disparaît, 0,5 mL d'acide thiobarbiturique à 0,6 % est ajouté et le mélange porté à 100 °C pendant 15 min. Pendant que c'est encore chaud, 1 mL de dyméthylsulfoxyde (DMSO) est ajouté. L'absorbance est enfin mesurée à la longueur d'onde de 548 nm. La quantité de KDO dans les filtres encrassés est calculée à l'aide d'une droite d'étalonnage. Les solutions étalons sont préparées à partir d'une solution mère obtenue par dissolution de KDO commercial (sel d'ammonium, Sigma-Aldrich).

Composition chimique en éléments traces. La composition du dépôt en éléments traces est déterminée à l'issue d'une minéralisation acide des filtres encrassés à l'aide du système de réaction micro-onde. Pour cela, un filtre encrassé est disposé dans un matra puis sont ajoutés 4 mL de HNO₃ « analytique » à 69 % et 2 mL de H₂O₂ à 30 %. Les matras sont alors portés à 180 °C pendant 5 min. Le minéralisat est repris dans 50 mL et analysé, après dilution préalable, par ICP-MS pour la quantification de Al, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb et Se.

II.4. Évaluation de l'échantillonneur à base d'oxyde de zirconium (DGT-Zr) pour la spéciation rédox du Cr

II.4.1. Séparation et récupération du Cr(III) et du Cr(VI)

Une première étape d'éluion du gel récepteur Zr permet de récupérer le Cr(VI) tandis que le Cr(III) est récupéré lors d'une deuxième étape de minéralisation.

Éluion sélective du Cr(VI). Le gel récepteur est élué avec 2 mL de NaOH à 10^{-2} mol.L⁻¹ pendant 24 h. L'efficacité et la sélectivité de cette étape sont évaluées par la mesure des facteurs d'éluion pour le Cr(VI) et le Cr(III) sur plusieurs répliques (n = 3 à 22 selon la charge du gel). Les gels ont été chargés avec du Cr(III) ou du Cr(VI) par immersion pendant 15 h dans des solutions de concentrations allant de 5 à 1500 µg.L⁻¹ (pH 4-5, NaNO₃ 10^{-2} mol.L⁻¹) avant leur éluion pour la détermination du facteur d'éluion.

Récupération du Cr(III) par minéralisation. Après l'éluion du Cr(VI), le gel est minéralisé comme décrit dans la section II.1.4. L'efficacité de cette étape est évaluée sur 13 répliques.

II.4.2. Mesure des coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion du Cr(III) et du Cr(VI) ont été mesurés par la méthode utilisant une cellule de diffusion, décrite dans la section 45II.2.1. Les mesures ont été réalisées en triplicat et séparément pour le Cr(III) et le Cr(VI). Plusieurs pH (3, 5, 6 et 7) ont été testés en ajustant les solutions sources et réceptrices à l'aide de NaOH et HNO₃ dilués.

II.4.3. Capacité du gel récepteur

Des échantillonneurs DGT-Zr sont immergés dans 3 L d'une solution de Cr(III) ou de Cr(VI) à des concentrations allant de 1 à 10 mg.L⁻¹ (avec NaNO₃ à 10^{-2} mol.L⁻¹ et ajusté à pH = 5). Les dispositifs sont retirés après des temps d'exposition variant de 1 à 60 h et la concentration dissoute dans la solution (C_{sol}) est contrôlée par des prélèvements filtrés (0,45 µm) après chaque pose ou retrait d'échantillonneurs. Le graphe de la masse m accumulée dans les gels récepteurs en fonction du produit $C_{sol} * t$ est tracé et la capacité effective est déterminée comme étant la masse à partir de laquelle le tracé n'est plus linéaire.

II.4.4. Influence de la force ionique, du pH et de la présence d'ions sulfate

L'influence de la force ionique, du pH et des ions sulfate est évaluée au travers de la détermination du rapport C_{DGT}/C_{sol} après une exposition d'échantillonneurs DGT-Zr dans différentes solutions, C_{sol} étant la concentration en Cr dissous dans la solution obtenue par des prélèvements filtrés (0,45 µm) et C_{DGT} la concentration obtenue à partir de la quantité accumulée dans les dispositifs DGT (cf équation (4)). Les conditions sont présentées dans le Tableau II.6. Pour chaque exposition, 3 échantillonneurs sont immergés dans 500 mL d'une solution de Cr(III) ou Cr(VI) à 50 µg.L⁻¹ pendant 8 h.

Influence de la force ionique. Le pH est fixé à 5 et différentes forces ioniques sont appliquées en faisant varier la concentration en NaNO_3 à 10^{-3} , 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-1} mol.L⁻¹.

Influence du pH. La solution d'exposition contient 10^{-2} mol.L⁻¹ de NaNO_3 afin de fixer la force ionique. Le pH est fixé à 3, 4, 5 ou 6 en utilisant NaOH ou HNO_3 dilué et à pH 7 ou 9 en ajoutant du MOPS et NaOH afin de tamponner la solution pour que le pH reste stable pendant l'exposition. Les DGT sont laissées 72 h au lieu de 8 h dans les solutions de Cr(III) à pH 7 et 9. En effet, le $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (s) précipite à ces pH et la concentration en Cr(III) dissous est de l'ordre de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Influence des ions sulfates. Elle est testée uniquement sur la quantification du Cr(VI). Le pH est fixé à 5. La concentration en sulfate est fixée à 0, 10^{-5} , 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$ ou 10^{-2} mol.L⁻¹. Pour les solutions à moins de $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ de sulfates, la force ionique est ajustée à 10^{-2} mol.L⁻¹ par ajout de la quantité nécessaire de NaNO_3 .

Conditions	Valeurs						
	I (mol.L ⁻¹)	10^{-3}		<u>10^{-2}</u>		$5 \cdot 10^{-2}$	
pH	3	4	<u>5</u>	6	7		9
$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mol.L ⁻¹)	<u>0</u>	10^{-5}	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}

Tableau II.6 : Conditions de force ionique (I), pH et concentration en sulfates appliquées. Les valeurs soulignées représentent les conditions de référence.

II.4.5. Application de la méthode sur une eau naturelle

La méthode est appliquée à une eau naturelle de pH≈5 issue d'un écoulement de subsurface captée pour être directement distribuée (Lestards bourg, Corrèze) et dopée en Cr(III) et Cr(VI). 3 échantillonneurs DGT-Zr sont déployés dans 2 L de la solution dopée pendant 72 h. À but comparatif, 3 échantillonneurs DGT-Chelex sont déployés en parallèle pour la quantification du Cr(III). Afin de vérifier la validité de la méthode, l'eau est dopée à 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Cr(III) et Cr(VI) (ratio 1/1). Pour évaluer la limite de la sélectivité de la méthode, l'eau a aussi été dopée à 250 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Cr(III) et 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Cr(VI) (ratio 50/1).





Chapitre III. Fiabilisation de l'élution des gels récepteurs (Chelex®)

III.1. Introduction

L'élution est la méthode la plus largement utilisée pour la détermination de la masse accumulée dans les gels récepteurs. En effet, elle est simple à mettre en œuvre puisqu'elle consiste simplement à laisser tremper le gel dans un volume connu d'éluant. De plus, cette méthode est relativement sensible puisqu'elle permet généralement de récupérer plus de 70 % de la masse accumulée (dépendamment des éléments) avec une bonne reproductibilité [13,43,73]. Nous avons vu dans le Chapitre I que le facteur d'élution (f_e) est un paramètre important et essentiel à la détermination de C_{DGT} . D'une part, l'incertitude sur sa détermination contribue largement à l'incertitude totale sur C_{DGT} (53 % sur la concentration en Cd [98]). D'autre part, nous avons vu que plusieurs choix s'offrent à l'utilisateur de DGT avec une phase réceptrice Chelex en dehors de la minéralisation des gels : (i) utiliser un protocole standard associé à une valeur de référence de 0,8, déterminée dans les premiers travaux sur la technique DGT [13], ou (ii) déterminer expérimentalement ses propres facteurs d'élution adaptés à sa stratégie d'élution.

Dans le premier cas (i), on peut raisonnablement se demander si la valeur référence de 0,8 est parfaitement adaptée à tous les usages. En effet, il s'agit d'une valeur moyenne fondée sur la détermination de f_e pour seulement quelques métaux divalents et dans des conditions différentes des conditions d'élution usuelles. En effet cette valeur a été déterminée sur des grains de Chelex et non sur un gel récepteur intégrant cette même résine. L'utilisation de cette valeur moyenne pourrait donc rajouter de l'incertitude à la mesure DGT si elle s'avérait inadaptée au cas étudié. La comparaison des différentes valeurs de f_e reportées dans la littérature ainsi que celles que nous avons pu déterminer en laboratoire laisse supposer que cette valeur de référence de 0,8 n'est pas optimale pour tous les cas de figure. Par ailleurs, même si un protocole d'élution est proposé dans les recommandations de DGT Research, différentes conditions expérimentales peuvent être utilisées dans la littérature (durée d'élution et volume et concentration de l'éluant). L'influence de la variation de ces conditions sur le facteur d'élution n'ayant été que très partiellement étudié précédemment, se pose alors la question de la robustesse de la valeur référence 0,8 pour f_e .

Dans le cas (ii) où l'utilisateur détermine expérimentalement le f_e , on peut se demander si un protocole d'élution optimisé pour l'application visée peut être mis en place pour gagner éventuellement en efficacité d'élution et/ou en précision. Par ailleurs, on peut se demander si une variation de la masse accumulée dans le gel récepteur influence la valeur

du facteur d'élution, auquel cas il pourrait être souhaitable de déterminer f_e dans des conditions de charge du gel récepteur similaires à celles des conditions étudiées.

Les travaux présentés dans ce chapitre visent à répondre à ces interrogations. Le facteur d'élution a été déterminé expérimentalement pour des cations divalents plusieurs fois étudiés précédemment (Cd, Co, Cu, Ni et Pb) mais également pour deux cations trivalents (Al et Cr). Des conditions variables d'élution ont été utilisées (durée, volume et concentration de l'éluat) afin d'étudier leur influence sur la valeur de f_e . L'influence de la variation de la charge du gel récepteur ainsi que de la granulométrie de la Chelex utilisée a également été évaluée. Les travaux réalisés ont été transcrits dans un article actuellement soumis dans la revue *Analytical Bioanalytical Chemistry* et qui constitue la section suivante.

III.2. Publication : « Improving elution strategies for Chelex[®]-DGT passive samplers »

Cette section est constituée d'une version adaptée d'un article soumis à publication dans la revue *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, où les informations complémentaires (« supporting information ») ont été intégrées au corps de l'article.



Improving elution strategies for Chelex[®]-DGT passive samplers

Delphine Devillers, Rémy Buzier*, Adeline Charriau, Gilles Guibaud

University of Limoges, Research Group on Water, Soil and Environment (GRESE)

123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

*Corresponding Author: remy.buzier@unilim.fr

Abstract

Elution of Chelex[®] binding layer, commonly used for the diffusive gradients in thin films technique (DGT), is recognized as the most important contributor to the uncertainty of DGT measurements. Limiting uncertainty requires the use of optimized procedures and suitable elution recoveries (f_e). This work investigated therefore elution robustness to propose improved elution strategies. Wide ranges of conditions were investigated for the main elution parameters (Chelex[®] granulometry, elution time, Chelex[®] load, eluent concentration and volume) on Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II). Results showed that the choice of elution conditions should be a compromise driven by studies constrains in terms of accuracy, repeatability, sensitivity and targeted elements. Using experimentally determined recoveries should improve accuracy from approximately 10 to 5% and elution conditions can be optimized to gain in repeatability (factor 2) at the cost of a sensitivity lost (factor 50). Some flexibility can be applied on elution conditions without significant change in recoveries for most elements: HNO₃ concentration between 1-15 M, volume between 1-2 mL, duration between 8-48 h. Cr(III) displayed a singular behavior as it was more sensitive to variations of elution conditions and choice of elution conditions is therefore more restricted for this element. When standard recoveries are used, a 0.85 f_e value would be more appropriate than the common value of 0.8 to minimize inaccuracy (except for Cr). Finally, elution recovery depended on Chelex[®] load for Zn and Cr and, introducing recoveries adapted to the load could improve accuracy up to, respectively, 11 and 27%.

Keywords: Diffusive Gradient in Thin films, Chelex[®], Elution factor, Recovery, Accuracy

1 Introduction

The diffusive gradients in thin films technique (DGT) is a passive sampling technique developed for more than 20 years to sample trace elements [3,63]. This technique has been

used in various media including natural waters [136], wastewaters [16], soils [137] and sediments [138]. The binding agent commonly used for metals sampling is the commercial chelating resin Chelex-100[®]. In order to derive time-weighted average concentration in the exposure medium (C_{DGT}), mass of analyte accumulated in the sampler during exposure is needed. It can be determined following either digestion or elution of the binding layer. The elution is the most convenient and consequently the most widespread method but it is a critical step requiring caution. Indeed, elution of Chelex[®] binding layer has been demonstrated to be the most important contributor to C_{DGT} uncertainty (up to 53 % of the total uncertainty) [98].

Because elements recovery during elution is usually not fully quantitative, the use of an elution factor (commonly referred to f_e) is required. Although some authors determine their own experimental elution factor (Annexe 1.1) [13,17,18,24,43,48,73,90,94–96,98,127,139], standard f_e values based on literature are commonly used since it avoids time consuming methodological development. Chelex[®] binding layer elution is mostly performed in 1 mL of 1 M HNO₃ and a standard f_e value of 0.8 is commonly used [102,104,106,108]. Such f_e value during elution is based on Zhang and Davison work [13] on divalent elements (Cd, Cu, Mn, Ni and Zn) who determined an averaged 80% recovery under elution conditions slightly different from the commonly used ones (higher acid concentration, *i.e.* 2 M HNO₃, and approximately 25 times the amount of Chelex[®] found in a binding layer, *i.e.* 0.5 g). Warnken *et al.* [96] confirmed however the suitability of a 0.8 f_e under common conditions. Indeed, the practical guide of DGT[®]Research (www.dgtresearch.com) indicates an elution procedure using 1 mL of 1 M HNO₃ for 24 h for a typical f_e value of 0.8. These elution conditions will be referred as “conventional conditions” throughout the article.

Some authors used however the standard 0.8 f_e whereas their elution conditions differed from the “conventional” ones. For example, 4 laboratories over 10 in the intercomparison exercise reported by Dabrin *et al.* [136] used higher elution volumes (1.8 - 4.5 mL). Such modification is not problematic as far as the f_e value is robust over the range concerned. However, it is risky since only sparse information are available on f_e robustness over elution conditions. The initial work of Zhang and Davison [13] demonstrated robustness of f_e over HNO₃ concentration (2 - 3 M) and Chelex[®] load ($5 \cdot 10^{-10}$ - $2.5 \cdot 10^{-9}$ mol g⁻¹ Chelex[®]) but the studied ranges were narrow. It also demonstrated robustness over elution time (1h – 1 week). Information regarding eluent volume influence are however sparse. Considering data available in literature, f_e robustness is likely to be limited over volume change. When volumes higher than 1 mL are used in the literature (2 - 10 mL), higher f_e values are systematically reported (≥ 0.9 for most elements) [17,48,95,97,98]. Because f_e is imputed in C_{DGT} calculation, any error on its value will directly affect C_{DGT} accuracy. Full establishment of f_e

robustness over elution conditions is therefore desirable to either allow the most relevant choice of elution procedure or limit inaccuracies when f_e values based on literature are used. Moreover, since Chelex[®] binding layer elution was initially evaluated for divalent elements [13], its use has been extended to the study of some trivalent elements such as Al(III) [140] and Cr(III) [127]. Information on f_e robustness for such elements is however lacking in the literature.

This work proposes a comprehensive evaluation of f_e robustness including poorly addressed parameters, wider ranges of conditions and some trivalent elements. For this purpose, wide ranges of conditions were investigated for the main elution parameters (Chelex[®] granulometry, elution time, Chelex[®] load, eluent concentration and volume) on Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II). Optimization of elution strategies is then discussed depending on studies requirements in terms of accuracy, repeatability, sensitivity and targeted elements.

2 Material and methods

2.1 General procedures

All reagents used were of analytical grade. All solutions were prepared in ultrapure water (UPW; MilliQ, resistivity > 18.2 MΩ cm). Experiments were performed at 20 ± 1°C. 25 μmol L⁻¹ stock solutions of Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) or Zn(II) were prepared respectively from Al(NO₃)₃·9H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Pb(NO₃)₂ and Zn(NO₃)₂·6H₂O salts, acidified to 1% HNO₃ and stored at 4°C. Working solutions were prepared daily by appropriate dilutions.

2.2 Chelex[®] binding discs preparation

Chelex[®] binding discs were prepared according to the procedure given by Zhang and Davison [13]. A stock solution was prepared with 15% (m/V) acrylamide (Fisher Scientific) and 0.3% agarose derived cross-linker (DGT Research Ltd.). 2 g Chelex-100[®] (Na-form, 100-200 or 200-400 mesh, Sigma-Aldrich) were mixed with 10 mL of stock solution then 60 μL of freshly prepared 10% (m/V) ammonium persulfate (Fisher Scientific) and 16 μL of TEMED (Aldrich) were added to initiate polymerization. The solution was immediately cast between two glass plates separated by a 0.25 mm Teflon spacer and allowed to set horizontally at 45°C for 45 min. The binding gel sheet was rehydrated in UPW for 24 h. UPW was renewed at least 6 times to remove remaining reactants. 4.9 cm² binding discs were cut and stored in UPW at 4°C.

2.3 Binding discs load

Chelex[®] binding discs were loaded with the eight studied elements simultaneously. For this purpose, discs were individually immersed in 10^{-2} M NaNO₃ solutions containing the eight investigated elements at various concentrations. $\sim 5 \cdot 10^{-1}$, $\sim 5 \cdot 10^{-2}$, $\sim 5 \cdot 10^{-3}$, $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ and $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ μmol loads were obtained by immersion of a single binding disc in 10 mL of a solution prepared with respectively ~ 5 , $\sim 5 \cdot 10^{-1}$, $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ or $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$ of each element. Discs were shaken for 18 h, retrieved, rinsed with UPW, dried on absorbent paper and immediately used for elution experiments. Loading solutions were sampled for analysis before and after disc immersion. The load of each binding disc was estimated based on the concentration decrease in solution following its immersion.

2.4 Elution experiments

All elutions were individually performed at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ without shaking. Unless stated otherwise, elutions were performed on 100-200 mesh Chelex[®] binding discs previously loaded with $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ μmol of Al and Zn and with $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ μmol of Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb. Elution efficiency using the “conventional conditions” was first established by immersion of binding discs in 1 mL of 1 M HNO₃ for 24 h (n=8). After elution, the discs were removed from the eluates, and the eluate diluted for analysis. The influence of disc load was investigated by repeating the same procedure (n=3) on binding discs previously loaded with $5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$ or $5 \cdot 10^{-2}$ μmol (Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb), and with $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-2}$ or $5 \cdot 10^{-1}$ μmol (Al and Zn). The influence of eluent volume was tested by elution in 2, 5 or 10 mL of 1 M HNO₃ for 24h (n=3). The influence of eluent concentration was investigated by immersion in 1 mL of 0.1, 5 or 15 M (undiluted) HNO₃ for 24 h (n=3). The elution kinetic was established following elution in 1 mL of 1 M HNO₃ of binding discs loaded with $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ μmol (n=3). 20 μL of eluate were sampled after 1, 4, 8, 24, 48 and 120 h immersion. Finally, the influence of Chelex[®] granulometry was tested by elution of 200-400 mesh Chelex[®] binding discs using the “conventional conditions” (n=3).

2.5 Element analysis by ICP-MS

All samples were previously adjusted to 2% (v/v) HNO₃ by dilution or spike. ICP-MS measurements were performed using an Agilent 7700X. An Octopole Reaction System cell was applied during Al, Co, Cr, Cu, Ni and Zn analysis for polyatomic interference removal. Internal standards were added ($50 \mu\text{g L}^{-1}$): ⁴⁵Sc for ²⁷Al, ⁵⁹Co, ⁵²Cr, ⁶³Cu, ⁶⁰Ni and ⁶⁶Zn; ¹¹⁵In for ¹¹¹Cd; ²⁰⁹Bi for ²⁰⁸Pb. The limits of quantification (LQ, defined according to IUPAC as the mean + 10 standard deviations of blanks) were 3, 0.01, 0.01, 0.01, 0.3, 0.09, 0.02 and 0.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn respectively. Accuracy was verified using the river water reference material SLRS-5 from the National Research Council Canada.

2.6 Elution factor (f_e) determination

Elution factors were calculated for each element as defined in Eq. (17).

$$f_e = \frac{m_{eluted}}{m_{loaded}} = \frac{C_e V_{HNO_3}}{m_i - m_f} \quad (17)$$

m_{eluted} is the mass recovered from elution, m_{loaded} is the mass of the element initially loaded onto the binding disc, m_i is the initial mass in the solution before gel loading, m_f is the remaining mass in the solution after gel loading, C_e is the concentration in the eluate after elution and V_{HNO_3} is the volume of HNO_3 used for elution.

3 Results

All elution factors determined in this study and results from comparison using statistical tests (Student t-tests) can be found in Annexe 1.2.

3.1 Recovery under “conventional conditions”

Al	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0.84 ± 0.03	0.86 ± 0.03	0.88 ± 0.03	0.78 ± 0.02	0.91 ± 0.03	0.89 ± 0.03	0.83 ± 0.04	0.88 ± 0.03

Table III.1. $f_e \pm$ standard deviation determined under “conventional” elution conditions.

f_e values measured under “conventional” elution conditions are presented in Table III.1. Elution factors measured in other studies are reported in Annexe 1.1. Results from this study are in agreement (< 15%) with all other studies using similar elution conditions (1 mL of 1 M HNO_3) [24,43,73,94,96,98,127]. Overall, values from an element to another differ by less than 17% and good repeatability was obtained ($\leq 4\%$) regardless of the element. The valence does not seem to significantly influence element recovery because, although Cr(III) recovery is the lowest, Al(III) one is not significantly different ($p > 0.05$) from recovery of some divalent elements (Cd and Pb).



3.2 Effect of disc loading

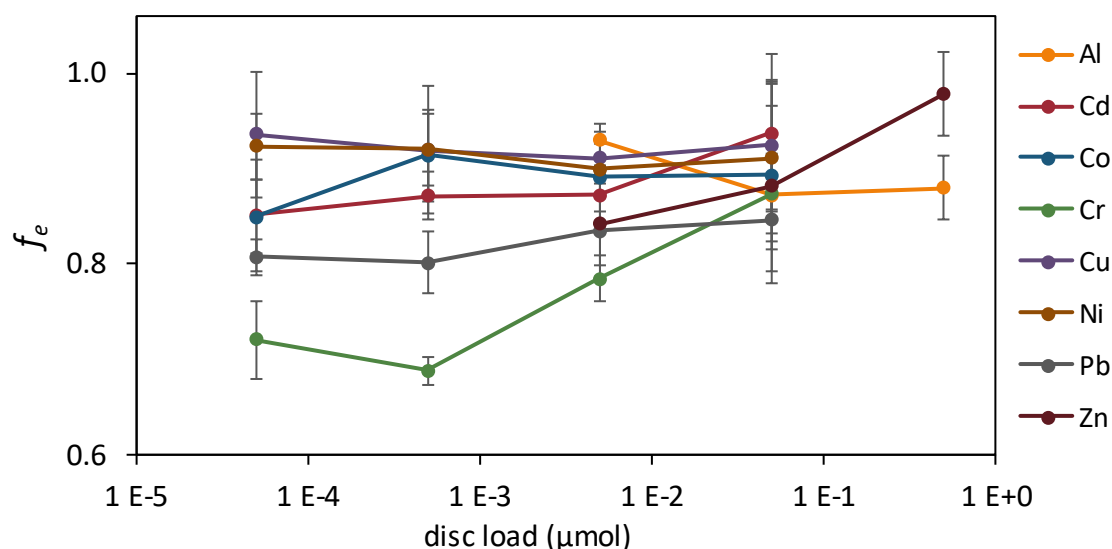


Figure III.1. f_e values for different levels of Chelex[®] disc load. Error bars represent two standard deviations.

Different behaviors were observed according to the elements. Chelex[®] load did not significantly affect ($p > 0.05$) the elution factor of Al, Cd, Co, Cu, Ni and Pb for all the investigated ranges (Figure III.1). Zn recovery was however increased of 11% when load increased from 5×10^{-2} to $5 \times 10^{-1} \mu\text{mol}$ per disc. Similarly, Cr elution factor increased of 27% with increasing gel load from 5×10^{-4} to $5 \times 10^{-2} \mu\text{mol}$ per disc. This increase is consistent with a decreasing number of free binding sites in Chelex[®] resin gel, favoring desorption against sorption.

Information on disc load effect on elution recovery are very sparse in literature. Zhang and Davison [13] reported results partly in agreement with Figure III.1. For Cd, Cu, Ni and Zn they demonstrated no influence of Chelex[®] load on the elution factor. However, the studied loads for Zn were lower and the range was narrow (roughly corresponding to $2 \times 10^{-5} - 10^{-4} \mu\text{mol}$ per disc). Warnken *et al.* [73] hypothesized that their 7% higher f_e value from Zhang and Davison [13] for Cd, Cu and Ni could be due to a lower loading of the Chelex[®]. Such hypothesis is not consistent with the results of this study.



3.3 Effect of elution volume

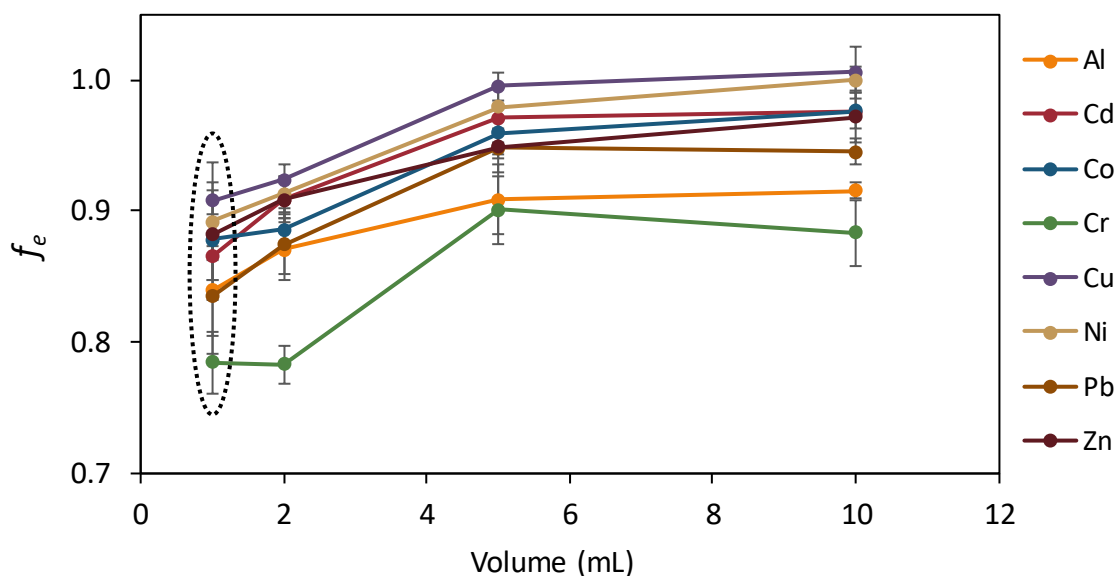


Figure III.2. f_e values against eluent volumes (1, 2, 5 and 10 mL). The dotted circle indicates values for “conventional” elution conditions. Error bars represent two standard deviations.

Elution factors were determined using 1, 2, 5 and 10 mL of eluent (Figure III.2). Regardless of the element, increasing elution volume resulted in increased f_e values (9-13% from 1 to 10 mL). However, no significant difference ($p > 0.05$) was found for elution with 1 and 2 mL or with 5 and 10 mL. Sparse data are found in the literature regarding the influence of eluent volume. Using shorter elution time (30 min), Sangi *et al.* [17] showed no effect of elution volume from 1 to 50 mL on Cd elution. More recently, Kreuzeder *et al.* [98] showed a 7% increase of Cd elution factor between 1 and 10 mL but no difference for Cu elution.

Figure III.2 shows that for all studied elements f_e did not significantly vary for volumes over 5 mL. Therefore, using a larger volume of eluent (≥ 5 mL) should limit f_e uncertainty. Indeed, RSD on f_e dropped from 3-5% to 0.3-2% when volume increased from 1 to 10 mL. This is in agreement with Kreuzeder *et al.* [98] who observed the same behavior for Cd and Cu. However, using larger volume of eluent will also alter limits of quantification as the same amount of analyte is diluted in a larger volume of eluate.

3.4 Effect of eluent concentration

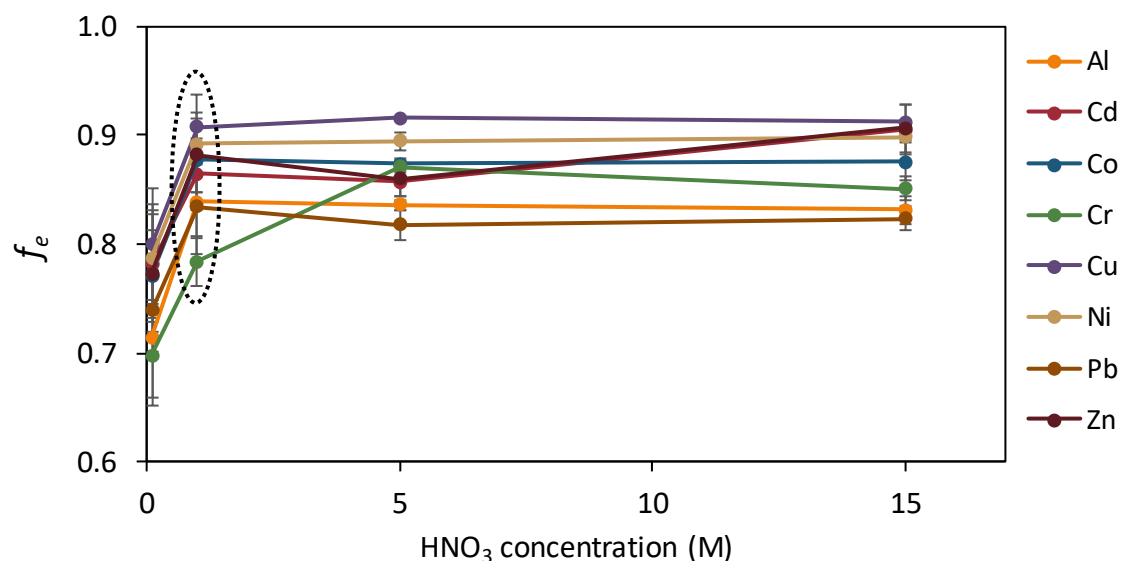


Figure III.3. f_e values against HNO_3 concentration (0.1, 1, 5 and 15 M). The dotted circle indicates values for “conventional” elution conditions. Error bars represent two standard deviations.

Similar behavior was observed for Al, Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn regarding the eluent concentration (Figure III.3): using HNO_3 from 1 M to 15 M did not significantly modify the recovery ($p > 0.05$), but using 0.1 M HNO_3 decreased the elution factor from 10 to 15 % (for Cd and Al respectively).

These observations are consistent with the results of Sangi *et al.* [17] and Zhang and Davison [13] who showed no effect of HNO_3 concentration from 1 M to respectively 2.5 and 3 M. However, Garmo *et al.* [18] measured elution factors in similar conditions (1 mL eluent, 24 h) using concentrated (15 M) HNO_3 and obtained higher results (7-20%) for the same eight elements (Annexe 1.1).

Cr displayed a particular behavior as the elution factor reached a plateau only for 5 M HNO_3 concentration. No data are available, to our knowledge, for comparison.

It was noticeable for all studied elements that RSD on f_e decreased when HNO_3 concentration increased from 0.1 to 5 M (5-8% to 0.01-2% depending on elements). No significant RSD variation was observed when HNO_3 concentration increased from 5 to 15 M. Therefore, elution repeatability can be improved by increasing HNO_3 concentration up to 5 M. However, given that analysis of such acidic matrixes should require dilution, this strategy can suffer from a loss of sensitivity. In contrast, reducing HNO_3 concentration to 0.1 M could be useful to limit dilution for instrument protection, but it will alter elution repeatability.

3.5 Effect of elution time

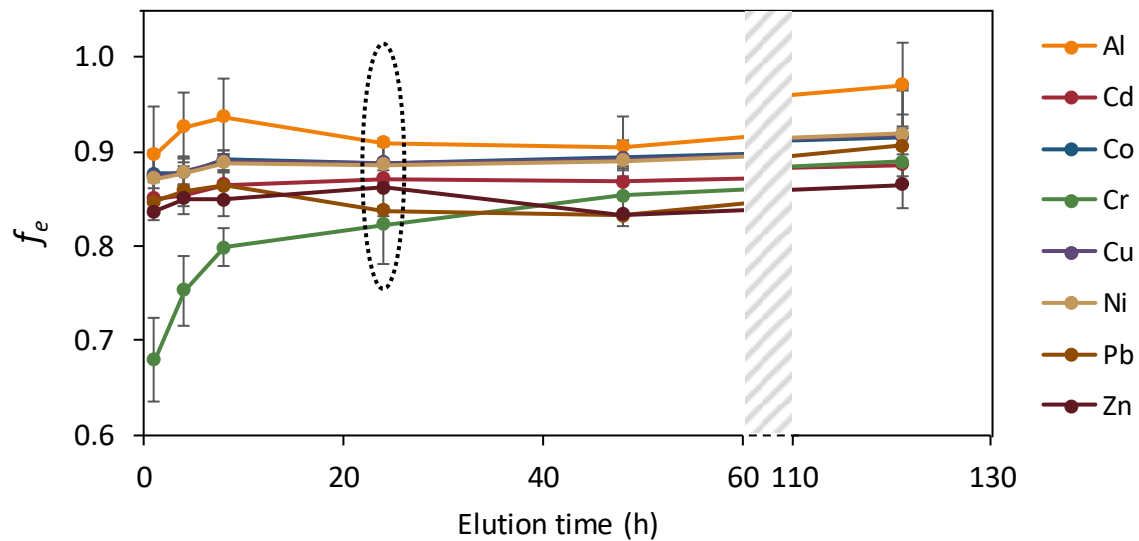


Figure III.4. f_e values after 1, 4, 8, 24, 48 and 120 h elution. The dotted circle indicates values for “conventional” elution conditions. Error bars represent two standard deviations.

Most elements showed no significant f_e variation ($p > 0.05$) between 1 and 120 h (Al, Co, Cu, Ni and Zn) or between 8 and 48 h (Cd and Pb). For these seven elements, f_e variation between 1 and 120 h was less than 8%. They were consequently almost fully eluted after 1 h (Figure III.4). This is consistent with previous studies: no effect of elution time was neither shown on Cd, Cu, Ni and Zn from 1 h to 1 week [13] and on Cd recovery from 10 min to 8 h [17].

Again, Cr displayed a particular behavior as f_e increased with elution time for the first hours and remained not significantly ($p > 0.05$) altered after 24 h of elution. Therefore, as far as Cr is concerned, a minimum 24 h elution time should be performed to ensure a maximum recovery for all elements. Nevertheless, if Cr is not studied, a shorter elution time of 8 h should give similar results.



3.6 Effect of Chelex[®] grain size

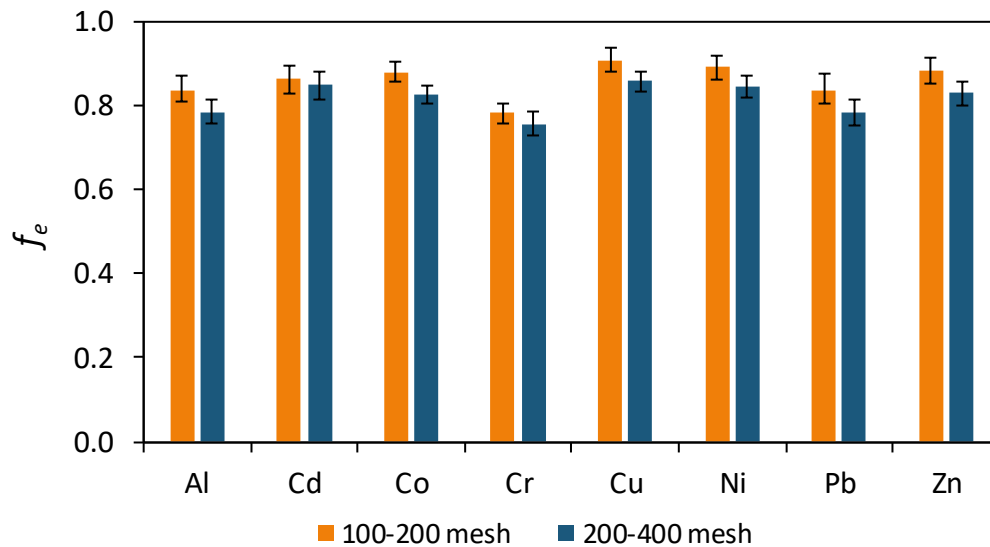


Figure III.5. f_e values determined with two Chelex-100[®] grain sizes. Error bars represent two standard deviations.

f_e determined on gel containing Chelex[®] of commonly used grain sizes are presented in Figure III.5. Slightly lower recoveries ($\leq 6\%$) were found for all elements using the lowest granulometry (200-400 mesh). This difference was however not significant ($p > 0.05$) for Cd, Cr and Pb. The marginal difference observed for all elements could therefore reflect reproducibility uncertainty rather than a grain size effect. 100-200 and 200-400 mesh Chelex[®] were both used interchangeably in previous studies (Annexe 1.1) and the impact of Chelex[®] grain size was, to the best of our knowledge, never raised. Considering the results of this study, it can be expected that both granulometry can be used without significant impact on results. However, from a practical point of view, the use of the lowest granulometry (200-400 mesh) resulted in more homogeneous discs and could be preferred to 100-200 mesh granulometry.

4 Discussion

4.1 Behavior of trivalent elements Al(III) and Cr(III)

The influence of elution condition was initially established for divalent elements [12] and no data are available for trivalent elements. This work evidenced a singular behavior of Cr(III) regarding elution. Indeed, it displayed a slightly lower recovery than the other investigated metals. Moreover, Cr recovery was more affected by gel load and by elution conditions (eluent concentration and volume, elution duration). Compared to all other elements, Cr(III) required stronger elution conditions to obtain the best elution recovery. It indicates a more stable binding of Cr onto Chelex[®]. Indeed, Atzei *et al.* [25] showed different coordination to iminodiacetate groups of Chelex[®] for Cr(III) and Zn(II).

Considering Al(III), its behavior was identical to all other divalent elements for all the studied parameters. Given the different behavior observed for Al(III) and Cr(III), no generic rule can be established on a valence basis. Behavior during elution should be therefore established individually for each element.

4.2 Improving accuracy by using better suited elution factors

	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
n	2	5	3	2	5	4	3	2
mean f_e	0.84	0.84	0.86	0.79	0.85	0.86	0.84	0.90
RSD	0%	9%	10%	1%	7%	6%	11%	2%
min f_e	0.84	0.75	0.77	0.78	0.77	0.80	0.75	0.88
max f_e	0.84	0.95	0.93	0.79	0.92	0.92	0.94	0.91
References	[24]	[7,13,20,23]	[43,96]	[127]	[43,94,96,98]	[43,94,96]	[43,96]	[43]

Table III.2. Statistical information from literature (including this study) on f_e values determined following similar elution conditions (1 mL of 1 M HNO₃ for 8-24 h). n is the number of values.

Literature survey of experimentally determined elution factors (synthesized in Table III.2) shows variations of f_e values up to 25% (Pb) without significant change in elution conditions. Calculated RSD could be used as an indicator of elution reproducibility, which should be around 10% for most elements. Accuracy better than 10% could therefore probably not be ensured from the use of a standard f_e from literature. In this study, typical repeatability of f_e was $\leq 5\%$ regardless of the element. Therefore, saving several percent of accuracy can be expected by using experimentally determined f_e values instead of standard values from literature (Figure III.6). Depending on the expected accuracy, the latter has some advantages and each strategy will be discussed in sections below.

Increased elution factors resulting from increased loads for Cr and Zn are, to the best of our knowledge, reported for the first time in literature. Thus, when Cr and Zn are studied, determination of accumulation on Chelex[®] disc could be improved by using elution factor adapted to the disc load. From a practical point of view, a preliminary estimation could be made using a standard f_e value. Then, a final calculation should be performed using the value adapted to the estimated accumulation. Based on the results of this study, such procedure could improve accuracy up to 11% for Zn and 27% for Cr.

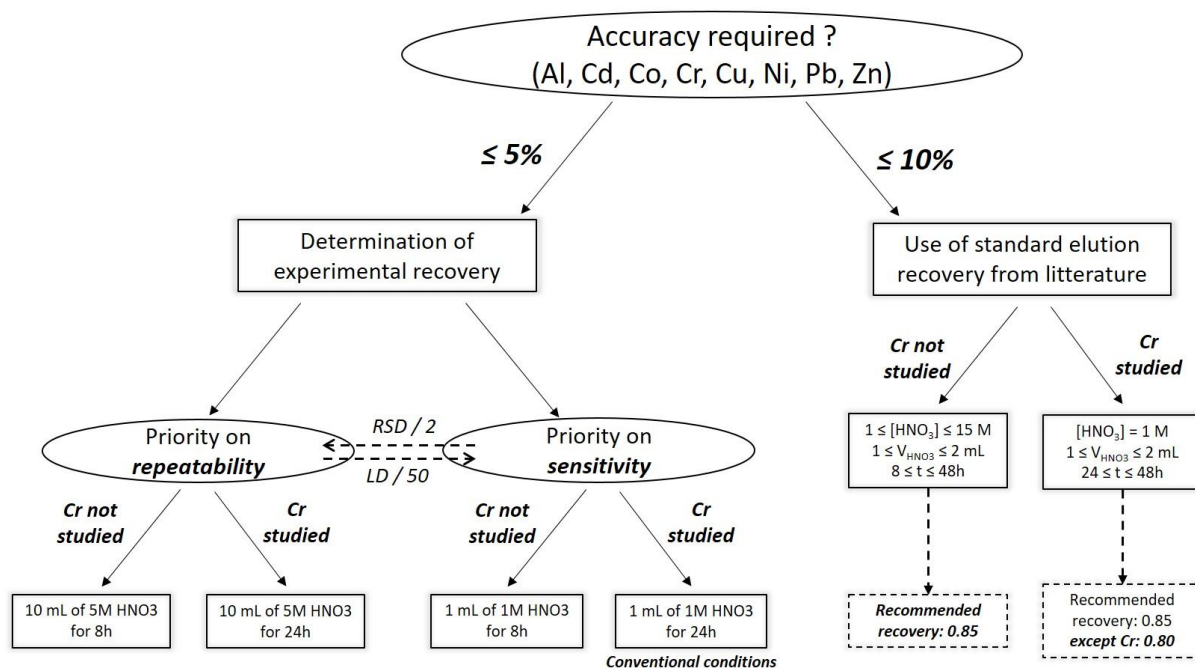


Figure III.6. Decisional tree for choosing elution procedure for Chelex® binding layer and recoveries

4.3 Optimizing elution procedure

Results from this study suggest that elution procedure can be optimized and some benefit can be gained if elution conditions differ from the “conventional” ones (1 mL of 1 M HNO₃ for 24 h). First, no significant improvement of elution can be gained through Chelex® grain size adaptation. As developed in the sections above, improvement can be expected through modification of eluent volume or concentration or elution time.

On one hand, using both increased elution volume and concentration should improve elution repeatability. Let us consider the simultaneous use of optimized parameters for these two conditions (*i.e.* $V_{HNO_3} = 10$ mL and $[HNO_3] = 5$ M). Assuming that repeatability improvement will cap to the one observed in this study from a single optimized condition (worst-case scenario), RSD improvement for the studied elements from 53% (Zn) to 100% (Cu) would be achieved compared to elution with conventional conditions. Considering that optimization of both elution conditions should be synergistic, improvement of repeatability from a factor higher than 2 for most of the studied elements would not be surprising. Conversely, using higher volume and acid concentration will alter sensitivity from a factor 50 (dilution of recovered elements added to dilution of acidic matrix for analysis).

On the other hand, faster elution can be performed. This study showed that reducing elution time from 24 h to 8 h can be done without significant loss of recovery and repeatability for all studied elements except Cr. If Cr is studied, then a minimum 24 h elution should be preferred as its recovery will be maximum and independent of time. The choice of elution conditions

will thus be a compromise driven by studies constrains in terms of repeatability, sensitivity and targeted elements (Figure III.6). When no specific constrains are identified, elution with conventional conditions remains a safe choice with good repeatability and sensitivity.

4.4 Improving accuracy when using standard elution factors

The most widespread methodology for accumulated mass determination is the elution of Chelex[®] binding layer using the “conventional conditions” (1 mL of 1 M HNO₃ for 24 h) and a following calculation using a standard f_e value of 0.8 for any element [8–11]. A literature survey of elution recoveries (Annexe 1.1) shows that some experimentally determined values are very close from this value [13,19,20], including this study (Cr and Pb). However, this study (Co, Cu, Ni and Zn) and Panther *et al.* [23] also show experimentally determined values around 0.9. The reproducibility of f_e could led therefore to inaccuracies up to ≈12% in recovered elements estimation if 0.8 is used. Depending on the aim of the study, such inaccuracy could be acceptable and the use of 0.8 value for f_e would be justified. Nevertheless, using a 0.85 value instead of 0.8 should reduce inaccuracy down to ≈9% regarding both variations upon elements and reproducibility among laboratories. This conclusion does not hold for Cr and 0.8 should still be preferred for this element since the only data available in literature are 0.79 [19] and 0.78 (this study).

Inaccuracies can also be introduced by modifying elution conditions from the “conventional” ones without consequent modification of the standard f_e value used. For example, in the intercomparison study of Dabrin *et al.* [3], a laboratory used a 0.8 recovery whereas the elution volume was raised to 4.5 mL. Such volume increase is likely to increase recovery from 8 to 15% depending on the element (Figure III.2). Our study indicates however that some modifications of elution conditions are possible without significant change in elution recovery (Annexe 1.2): HNO₃ concentration between 1 - 15 M (except for Cr: 1 M required), volume between 1 - 2 mL, duration between 8 - 48 h (except for Cr: 24 - 48 h). Modifications outside these ranges will significantly change f_e and will introduce inaccuracies that could be detrimental, depending on the aim of the study.



III.3. Conclusion intermédiaire

Les valeurs de f_e mesurées dans ce travail dans les conditions usuelles d'élution et celles trouvées dans la littérature nous ont amenés à valider la valeur de référence de 0,8 pour le facteur d'élution du Cr, tandis que l'utilisation d'une valeur de 0,85 semble plus juste pour Al, Cd, Co, Cu, Ni et Pb. L'étude de l'influence des conditions d'élution a permis de définir, pour chaque paramètre, des gammes sur lesquelles une variation des conditions n'entraînerait aucune modification du facteur d'élution. Ces résultats nous ont alors permis de définir différentes stratégies à adopter, suivant le but des utilisateurs de DGT, afin de réduire les incertitudes sur C_{DGT} liées à l'étape d'élution. Trouver les conditions d'élution optimales et déterminer les facteurs d'élution de manière rigoureuse dans les conditions d'élution utilisées et pour les conditions d'expositions rencontrées (par exemple adapter la charge des gels récepteurs) permet de diminuer l'incertitude ($\leq 5\%$) pour une mesure la plus précise possible. Ce type de démarche est particulièrement adapté pour des applications en recherche où une mesure la plus précise possible serait nécessaire. Dans un contexte de surveillance régulière de la qualité d'une eau, on cherchera plutôt à simplifier les manipulations et un facteur d'élution de référence pourra alors être utilisé. Dans ce cas, il est également possible de diminuer l'incertitude sur la mesure en utilisant un facteur d'élution de référence de 0,85, plus adapté que la valeur de 0,8 rencontrée dans la littérature pour la plupart des éléments. Ces résultats ne concernent que la phase réceptrice Chelex qui est actuellement la plus utilisée et le même travail reste encore à faire pour les autres types de gels récepteurs. Les utilisateurs déterminent chacun expérimentalement leurs valeurs de f_e , une démarche similaire à celle menée dans ces travaux pourrait alors permettre de déterminer des valeurs de référence et des gammes de conditions utiles aux futurs utilisateurs.

On a vu ici comment l'étude d'un paramètre tel que le facteur d'élution permet de gagner des précieux pourcentages de justesse ou de précision dans la quantification par la technique DGT. La même réflexion pourrait être faite sur le coefficient de diffusion qui représente, après le facteur d'élution, le deuxième contributeur à l'incertitude sur C_{DGT} (soit 16 % d'après Kreuzeder *et al.* [98]). Ainsi plusieurs travaux se sont appliqués à évaluer la validité des différentes méthodes utilisées pour mesurer les coefficients de diffusion [90,91,26,23,7,92] (voir section I.2.3). Que ce soit sur le facteur d'élution ou sur le coefficient de diffusion, on pourra donc diminuer l'incertitude sur C_{DGT} grâce à l'utilisation de paramètres mieux définis et mieux adaptés.

Parmi les autres axes possibles de fiabilisation de la technique DGT, nous avons vu dans le Chapitre I que les conditions environnementales peuvent également être une source supplémentaire d'incertitude. Cependant on ne peut évidemment pas contrôler ou optimiser

les conditions du milieu échantillonné qui lui sont intrinsèques. Il est par contre nécessaire de comprendre quels sont les conditions environnementales qui sont susceptibles d'engendrer une erreur ou de l'incertitude sur C_{DGT} . Cette connaissance peut ainsi permettre :

(i) De corriger ces erreurs : par exemple en utilisant un modèle plus adapté qui prend en compte l'épaisseur de la couche limite de diffusion dans un milieu peu agité, ou la présence d'espèces organiques complexantes ;

(ii) D'adapter la stratégie de déploiement aux conditions environnementales : par exemple en choisissant une zone assez agitée pour négliger la couche limite de diffusion ou en adaptant la durée d'exposition des échantillonneurs à la contamination du milieu ;

(iii) D'associer une incertitude réaliste au résultat d'une mesure DGT mais également dans certains cas d'admettre que la mesure par DGT n'est pas utilisable car elle donnera nécessairement des résultats faux.

Le développement de biofilm et le dépôt de particules sur les échantillonneurs font partie des facteurs qui sont suspectés d'avoir une influence sur la mesure DGT. L'encrassement des dispositifs fait l'objet du chapitre suivant.





Chapitre IV. Influence de l'encrassement des membranes filtrantes sur la quantification d'éléments traces métalliques et métalloïdes

IV.1. Introduction

Nous avons vu que la durée d'exposition des échantillonneurs DGT est un paramètre qui peut être adapté, et qu'on a tout intérêt à choisir judicieusement. Il doit être suffisamment long pour pouvoir négliger l'influence du régime transitoire au sein du gel diffusif qui peut durer jusqu'à plusieurs jours dans certains cas [71]. Une exposition longue garantira également une accumulation suffisante d'analytes cibles dans le gel récepteur pour obtenir une concentration dans l'éluat supérieure aux limites de quantification des méthodes d'analyse. Ainsi cette durée d'exposition pourra être allongée si les concentrations en éléments cibles dans le milieu sont faibles (il faudra environ 7 jours d'exposition dans une eau à 10 ng.L^{-1} de Cd à 15 °C pour obtenir une concentration dans l'éluat (1 mL) de 1 µg/L). De plus, dans le cadre de l'utilisation dans un réseau de mesures pour comparer à des NQE moyennes annuelles, une intégration sur une longue durée sera plus adaptée que sur une courte période, à condition que la quantification sur une telle durée soit fiable.

Cependant, si une exposition de longue durée semble avantageuse dans la plupart des cas, elle favorise également l'encrassement des dispositifs dont la surface, et notamment la membrane filtrante utilisée pour protéger le gel diffusif, peut se couvrir au bout de quelques jours d'une couche de salissure. Cet encrassement a été suspecté à plusieurs reprises de fausser la quantification d'éléments traces par la méthode DGT [54,83,84], mais peu de travaux ont directement étudié son influence sur la mesure [11,12]. Ils ont néanmoins montré sur des déploiements de 22 jours en rivière que l'encrassement avait une influence significative sur la quantification de métaux (Cd, Co, Mn, Ni et Zn). Certaines études [82,83] considèrent la couche salissante comme une barrière physique qui colmate les pores du filtre, ou qui freine le passage des éléments en ajoutant une couche inerte dans laquelle les éléments traces diffusent et modifie alors l'épaisseur de la couche de diffusion avec un coefficient de diffusion différent de celui dans l'eau ou dans le gel et le filtre. Cependant, des travaux plus aboutis et récents sur le sujet [11,12] laissent plutôt penser que le dépôt sur les filtres n'est pas inerte mais réagit avec les éléments traces à échantillonner, modifiant ainsi leur accumulation au sein des échantillonneurs. Ainsi si des interactions existent effectivement entre le dépôt et les éléments traces, alors elles doivent nécessairement dépendre des constituants du dépôt ainsi que des éléments traces mis en jeu.

La couche salissante recouvrant les filtres peut être constituée de matières organiques (formation de biofilm suite à la colonisation par des bactéries, algues et/ou champignons, et formation d'EPS (substances polymériques extracellulaires) et incorporation

de matière organique naturelle) et de particules minérales provenant de particules en suspension qui s'accrochent au biofilm [78]. Les différents éléments peuvent être présents en quantité et en proportions différentes selon la nature du dépôt. Les conditions environnementales (comme la température de l'eau et l'exposition à la lumière) peuvent être des facteurs favorisant différents types de dépôts. La typologie de la rivière et donc la qualité de l'eau jouent également sur la nature de l'encrassement développé.

Les défis qui se posent alors sont d'évaluer précisément l'influence de l'encrassement sur la quantification d'éléments traces : identifier les mécanismes qui ont lieu (les interactions entre le dépôt et les éléments traces), les éléments les plus affectés par l'encrassement et les constituants du dépôts mis en jeu.

Afin de répondre à ces problématiques, des travaux ont été menés et sont présentés dans ce chapitre. Ils ont fait l'objet d'une publication qui constitue la section suivante. La démarche expérimentale a consisté à développer différents types d'encrassement à la surface de filtres en les exposant dans des rivières de différentes typologies. L'impact sur l'accumulation dans des échantillonneurs DGT montés avec ces filtres encrassés a été évalué en laboratoire. En parallèle, différents constituants des dépôts retrouvés sur les filtres ont été quantifiés afin de pouvoir relier la nature et la quantité de dépôts à un biais de quantification éventuel. Aucune étude sur l'encrassement n'ayant été conduite auparavant sur les oxyanions, quatre ont été inclus dans ces travaux (As(V), Cr(VI), Sb(V), Se(VI)) en plus de quatre cations (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II)).

IV.2. Publication : « Key role of the sorption process in alteration of metal and metalloid quantification by fouling development on DGT passive samplers »

Cette section est constituée d'une version adaptée d'un article publié dans la revue *Environmental Pollution*, où les informations complémentaires (« supporting information ») ont été intégrées au corps de l'article.



Key role of the sorption process in alteration of metal and metalloid quantification by fouling development on DGT passive samplers

Delphine Devillers, Rémy Buzier*, Malgorzata Grybos, Adeline Charriau, Gilles Guibaud

University of Limoges, Research Group on Water, Soil and Environment (GRESE)

123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

*Corresponding Author: remy.buzier@unilim.fr

Abstract

The DGT technique (diffusive gradients in thin films) is widely used for passive sampling of labile trace metals and metalloids in natural waters. Although development of fouling on the protective membranes is frequently observed, its effect on DGT sampling has been barely investigated. This study evaluates the influence of fouling on sampling of trace cationic metals Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) and oxyanions As(V), Cr(VI), Sb(V) and Se(VI). Fouling was developed *in situ* on polycarbonate membranes in four diverse natural freshwater environments and sampling alteration was assessed in controlled laboratory experiments. Accumulation of oxyanions and Ni was unaltered in the presence of fouling whereas significant alteration occurred in sampling of Cd, Cu and Pb (at pH ~5.4). Characterization of the fouled membranes highlighted the intervention of sorption phenomenon as sampling alteration was systematically observed alongside element sorption onto fouled membrane. A preliminary flowchart for identifying potentially biased quantifications linked to fouling development during *in situ* DGT deployment in natural waters is proposed.

Keywords: Diffusive Gradient in Thin films, Biofouling, trace elements, freshwater

1 Introduction

The DGT technique (diffusive gradients in thin films) is often used for passive sampling of labile trace metals and metalloids in water systems. It allows determining an average concentration of labile elements during its exposure. Its advantages and complementarity over spot sampling make DGT a very interesting tool for monitoring trace elements [46,141,136]. Long exposures are most relevant as they both ensure i) longer periods of integration and ii) sufficient accumulation within the sampler for analyzing signals above limits of quantification. However, long water exposures also favor fouling development at the sampler surface.

In most studies, fouling development on DGT devices is not considered although it has sometimes been suspected of biasing species quantification [54,83,84,142]. Nevertheless, its impact has been investigated only in a few recent studies [48,82,81,11,12]. Most of these showed a potential effect of fouling on sampling of either phosphate [81,82] or some trace metals [11,12]. Thus there were potential quantification errors for several metals, reaching at least 70 % for Cd, Cu, Ni and Pb in a treated wastewater [11] and at least 25 % for Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in river water [12]. In contrast, Buzier *et al.* showed no significant fouling effect on metal (Cd, Cu and Ni) and metalloid (As) quantification [45].

These studies indicate that fouling alterations in element sampling are possible but not systematic. They were mostly carried out in waters favoring fouling development (high phosphorus concentrations [81,82], fish farm waters [81] or wastewaters [11]) and limited data are available for natural waters. When trace elements are considered, as in the previous studies, oxyanions usually are not, therefore no generalized trends regarding fouling and sampling alteration can be proposed. Importantly, the mechanisms involved in sampling alteration by fouling are not fully elucidated. Many studies suggest that fouling physically hinders the diffusive pathway by adding a supplementary layer [54,82,84] or clogging the pores of the membrane filter [81,142]. However, Uher *et al.* hypothesized sorption mechanisms for metallic elements [11] and, in a different context (dissolved organic matter interaction with the diffusive gel), Davison *et al.* reported Cu sampling alteration and proposed sorption promoted by the binding of dissolved organic matter onto the diffusive gel to explain their results [143]. Fouling is microorganisms embedded within a matrix of extracellular polymeric substances and mineral particles from the surrounding environment [78]. Metallic elements are known to sorb onto the organic compounds [85] and mineral particles [78,86,87] of fouling. Uher *et al.* developed a kinetic model based on interactions between membrane fouling and metals to describe metal sampling alterations in a river [12]. This model fit well with experimental data for Cd, Co, Mn and Ni but failed for Cr, Cu and Pb, thus it seems to confirm the involvement of sorption processes for some elements but experimental evidence is still lacking.

This paper aims to evaluate the influence of fouling on DGT sampling of eight cationic and anionic trace metals and metalloids (As(V), Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Sb(V), Se(VI)). Sampling was studied in four diverse natural freshwaters for 14 and 28 days in the presence of fouling developed on samplers. Sorption involvement in sampling alterations and consequences on element quantification was assessed. Finally, general recommendations are proposed to identify the potential impact of fouling on trace element quantification following DGT deployments.

2 Materials and methods

2.1 General procedures

All solutions were prepared in ultrapure water (UPW; MilliQ, resistivity > 18.2 MΩ.cm). A 1 g L⁻¹ multi-element stock solution containing cationic elements Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) was prepared from nitrate salts. A second 1 g L⁻¹ multi-element stock solution containing oxyanions As(V), Cr(VI) and Se(VI) was prepared from Na₂HAsO₄, K₂CrO₄ and Na₂SeO₄ salts, respectively. Due to its lower solubility in water, a separate 0.1 g L⁻¹ stock solution containing the Sb(V) oxyanion was prepared from KSb(OH)₆ salt. Solutions were stored at 4°C.

Working solutions were prepared daily by appropriate dilution and allowed to equilibrate overnight before use. Laboratory experiments were performed at 22 ± 2 °C.

2.2 DGT preparation

Polyacrylamide diffusive gels were prepared as described by Zhang *et al.* [15]: a gel solution was prepared with 15% acrylamide (Sigma-Aldrich) and 0.3% agarose derived cross linker (purchased from DGT Research Ltd). For 10 mL of gel solution, 70 µL of initiator (daily prepared 10% ammonium persulfate) and 20 µL of TEMED catalyst were added. The gel solution was immediately cast between two glass plates separated by a 0.5 mm thick PTFE spacer (to obtain a final gel thickness of 0.77 mm) and allowed to polymerize at 45 °C for 45 min. The gels were washed five times in 500 mL of ultrapure water (UPW; MilliQ, resistivity > 18.2 MΩ.cm) for one hour. Chelex binding gels were prepared according to the same procedure but adding 2 g of Chelex-100 (Na-form, 200-400 mesh, Sigma-Aldrich) to 10 mL of gel solution before gel casting. Less initiator and catalyst were added (respectively 33 µL and 4.8 µL) and the PTFE spacer was 0.25 mm thick (to obtain a final gel thickness of 0.4 mm). Zirconia binding gels were prepared according to Devillers *et al.* [131]: 0.4 mm thick polyacrylamide diffusive gels were immersed for 2 h in a 0.1 M ZrOCl₂ solution and washed with UPW. The gels were then immersed for 40 min in a 0.25 M MOPS (3-Morpholinopropane-1-sulfonic acid) buffer solution adjusted to pH 7 then washed with UPW.

Chelex-DGT or Zr-DGT samplers were assembled using piston type plastic holders (purchased from DGT Research Ltd.) enclosing a 0.4 mm thick binding gel (Chelex or zirconia binding gel), a 0.77 mm thick diffusive gel and a polycarbonate membrane (Whatman, 0.4 µm pore diameter, 0.02 mm thickness).

2.3 Membrane fouling procedure in natural waters

Fouled membranes were obtained following *in situ* deployments in natural waters mimicking exposure with DGT samplers. Within a DGT holder, one polycarbonate membrane filter

(Whatman, 0.4 μm pore diameter, 0.02 mm thickness) was inserted above a 0.4 mm thick inert PTFE layer and a 0.77 mm thick diffusive gel. After retrieval, the fouled membranes were removed from holders and used within 24 h for effective diffusion coefficient determination or stored at 4°C for fouling characterization (see next sections).

To obtain different types of membrane fouling, *in situ* deployments were performed in four different freshwaters: a pond (fouling in eutrophic conditions: $[\text{PO}_4^{3-}] = 4.35 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{NH}_4^+] = 3.05 \text{ mg L}^{-1}$), a river downstream from a peatland (fouling in acidic conditions: $\text{pH} = 5.0 \pm 0.1$; no anthropogenic pressure), a river downstream from a wastewater lagoon discharge (fouling under urban treated wastewater influence), and a conventional river with moderate agricultural (cattle breeding) and urban influences (water characterization available in Table IV.1). The four waters are further referred to as, respectively, “Pond”, “Peatland river”, “WWTP river” and “Conventional river”. At each site, 30 membranes were deployed in June 2016. Half were retrieved after 14 days of exposure and the rest after 28 days.

	Conventional river	WWTP river	Peatland river	Pond
pH	7.4 - 7.7	6.9 – 7.4	5.0 – 5.1	7.2 – 7.4
Temperature (°C)	14.5 - 18.8	/	/	/
Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	130 - 165	99 – 107	/	/
Dissolved O ₂ (mg L^{-1})	8.8 - 9.4	/	/	/
Suspended matter (mg L^{-1})	12.9 - 22.8	/	/	/
DOC (mg L^{-1})	6.8 - 27.1	/	/	/
$[\text{NO}_2^-]$ (mg L^{-1})	0.06 - 0.08	0.01 - 0.01	0.01 - 0.01	0.00 - 0.01
$[\text{PO}_4^{3-}]$ (mg L^{-1})	0.21 - 0.26	0.04 - 0.06	0.01 - 0.03	4.03 - 5.30
$[\text{NH}_4^+]$ (mg L^{-1})	0.03 - 0.07	0.01 - 0.07	0.01 - 0.01	0.37 - 4.72

Table IV.1. Minimum and maximum values recorded over the 28-days field deployment (n=4 for Conventional river and n=3 for the other sites)

2.4 Effective diffusion coefficient determination

The impact of membrane fouling was studied through determination of an effective diffusion coefficient (D_{eff}), determined in the laboratory using the DGT time-series method [7]. Five DGT samplers were simultaneously deployed in 5 L of a 10^{-2} M NaNO_3 solution containing $5 \mu\text{g L}^{-1}$ of each studied trace element. DGTs were then retrieved after different exposure

times: one sampler after 8 h, three after 24 h and one after 32 h. pH remained stable at 5.4 ± 0.2 during all experiments. DGTs were then dismantled for element accumulated mass (m) determination (see next section).

According to Fick's first law, m is given by Eq. 18:

$$m = \frac{D_{eff} A C t}{\Delta_{MDL}} \quad (18)$$

where D_{eff} is the effective diffusion coefficient of an element, A is the geometric area of the DGT holder window (3.14 cm^2), Δ_{MDL} is the thickness of the diffusive layer (gel + membrane, 0.79 mm), t is the exposure time and C is the average element concentration in the solution during exposure.

According to Eq.18, $m = f(C*t)$ is linear and D_{eff} can be estimated from the slope $\left(\frac{D_{eff} A}{\Delta_{MDL}}\right)$ of the linear regression (example displayed in Figure IV.1). C was obtained by analyzing filtered ($0.45 \mu\text{m}$ nylon membrane) aliquots sampled after each DGT retrieval.

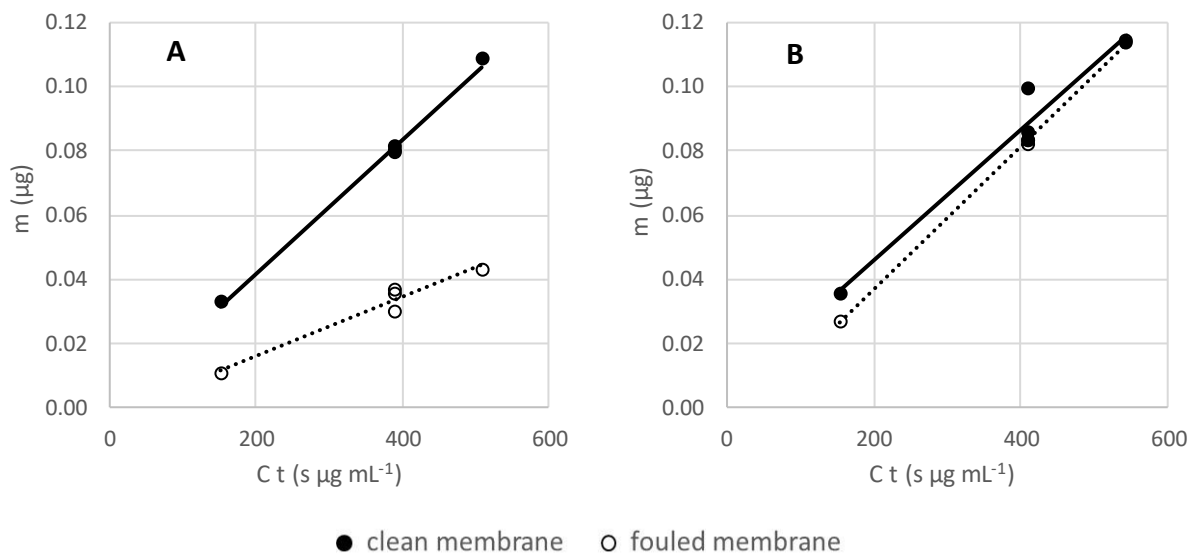


Figure IV.1. Example of accumulation curves for determination of Cd effective diffusion coefficient with 28 days fouled membranes from (A) Conventional river or (B) WWTP impacted river.

D_{eff} was determined for the eight conditions of membrane exposure in natural water (four types of water and two exposure durations, see previous section). For each condition, two sets of five DGTs were deployed in the same beaker: one assembled with clean membranes and one assembled with membranes previously fouled, leading to determination of, respectively, D_{eff}^{clean} and D_{eff}^{fouled} . Two series were performed in parallel: one using Chelex-DGTs for the cationic elements (Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II)), and one using Zr-DGTs for the oxyanions (As(V), Cr(VI), Sb(V) and Se(VI)).

The percentage decrease of D_{eff} using fouled membranes can thus be calculated using Eq. 19:

$$\frac{D_{eff}^{clean} - D_{eff}^{fouled}}{D_{eff}^{clean}} \times 100 \quad (19)$$

2.5 DGT sampler analysis

After DGT exposure, Chelex or Zr binding gels retrieved from DGTs were eluted for 24 h at 22 ± 2 °C with, respectively, 2 mL of 1 M HNO_3 or 2 mL of a mixture of 0.5 M H_2O_2 and $5 \cdot 10^{-3}$ M NaOH. Elution efficiencies were previously determined and used to calculate the mass of each element accumulated on binding gels (m): 100% for Ni, Cu, Cd, Pb from Chelex binding gels and 100% for Cr, 75% for As, 92% for Se and 66% for Sb from Zr binding gels.

Elements were analyzed by ICP-MS with an Agilent 7700X. Samples were adjusted to 2 % HNO_3 prior to analysis. Internal standards were added: ^{115}In for As, Cd, Cu, Cr, Ni, Sb, Se and ^{209}Bi for Pb. Limits of quantification were determined according to IUPAC as the mean + 10 standard deviations of blanks: 0.02, 0.01, 0.3, 0.02, 0.2, 0.01, 0.3 and $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ for As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Sb and Se, respectively.

2.6 Membrane fouling characterization

Visual and scanning electron microscopy observations were performed to obtain information about relative quantity and main components of membrane fouling. Chemical methods were used to obtain quantitative information on organic matter and elements present in the fouling. Each of the following analyses was performed on one fouled membrane from each of the eight exposure conditions (type of water and duration of exposure).

Morphology and chemical analysis of deposited materials were obtained by Philips XL 30 Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS) and an accelerating voltage of 20 kV. Prior to SEM-EDS observation, the membranes were air-dried and coated with Au-Pd.

Elemental composition of fouling was determined after D_{eff} (see above). Fouled membranes were digested with 2 mL of 30% H_2O_2 and 4 mL of 65% HNO_3 in a microwave-assisted digester (Anton Paar Multiwave Go) at 180 °C for 50 min. The digest volume was adjusted and analyzed by ICP-MS as described previously for Al, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb and Se quantification.

Organic matter was extracted from fouled membranes in 10 mL of ultra-pure water using an ultrasonic bath (Bioblock Scientific TS 540, 210 W) for 2 h. Absorbance at a 254 nm (A_{254}) wavelength was measured with a 5-cm quartz cell using a UV spectrophotometer (Shimadzu

UV-1800) with ultrapure water as blank on pure or diluted extract (to respect the measurement range), and corrected according to the applied dilution. Extractions were performed within 3 days of membrane retrieval from the field. A_{254} was used later as an indicator of extractable organic matter.

Algal population was studied through chlorophyll *a* content measured on a fouled membrane according to a procedure adapted from the French standard NF T90-117 [134]. 2-keto-3-deoxyoctonate (KDO) was used as an indicator of bacterial population as it is a constituent of lipopolysaccharide of gram-negative bacteria cell wall. KDO was measured on a fouled membrane thanks to the procedure described by Karkhanis *et al.* [135]. The two procedures are described in section II.3.3 of this manuscript. Both chlorophyll *a* and KDO were below limits of detection (respectively 0.1 μg and 1 μg per membrane) preventing algal and bacterial population quantification.

2.7 Statistical tests

Significance of D_{eff} alteration by fouling was established by comparing the slopes of the regression lines used to determine D_{eff}^{clean} and D_{eff}^{fouled} with the Student's *t*-test as described by Andrade and Estévez-Pérez [144]: t_{exp} or t_{exp}^* was calculated depending on, respectively, whether the variances of the two regression lines were comparable or not (according to Fisher-Snedecor's *F*-test). Statistically different slopes meant a statistically significant difference between D_{eff}^{clean} and D_{eff}^{fouled} .

3 Results

3.1 Effective diffusion coefficient alteration by fouling

Figure IV.2 presents the percentage decrease of the calibration parameter D_{eff} when using fouled membranes instead of clean membranes. Student's *t*-tests revealed that, for all the conditions tested, D_{eff}^{fouled} measured for oxyanions were not statistically different from D_{eff}^{clean} . Thus, the in-laboratory accumulation of As, Cr, Sb and Se was not impacted by the presence of fouling grown for 14 or 28 days in four types of water.

In contrast, cation accumulation varied by element. As for the oxyanions, Ni was never significantly impacted by fouling, whereas Cd, Cu and Pb were differently impacted depending on the type of fouling.

Pond fouling did not significantly modify D_{eff} for any investigated element. In contrast, 14 days of Conventional river fouling led to significant decreases in D_{eff} for Cu (62 %) and Pb (92 %), and 28-day fouling caused a significant impact for Cd (decrease of D_{eff} of 56 %) and accentuated impact for Cu and Pb (decreases of D_{eff} up to 93 % and ~100%, respectively).

Indeed, D_{eff} could not be calculated for Pb as accumulation was nearly non-existent. For WWTP river and Peatland river, fouling caused a significant decrease only for Pb after 28-day growth (50 % and 25 %, respectively).

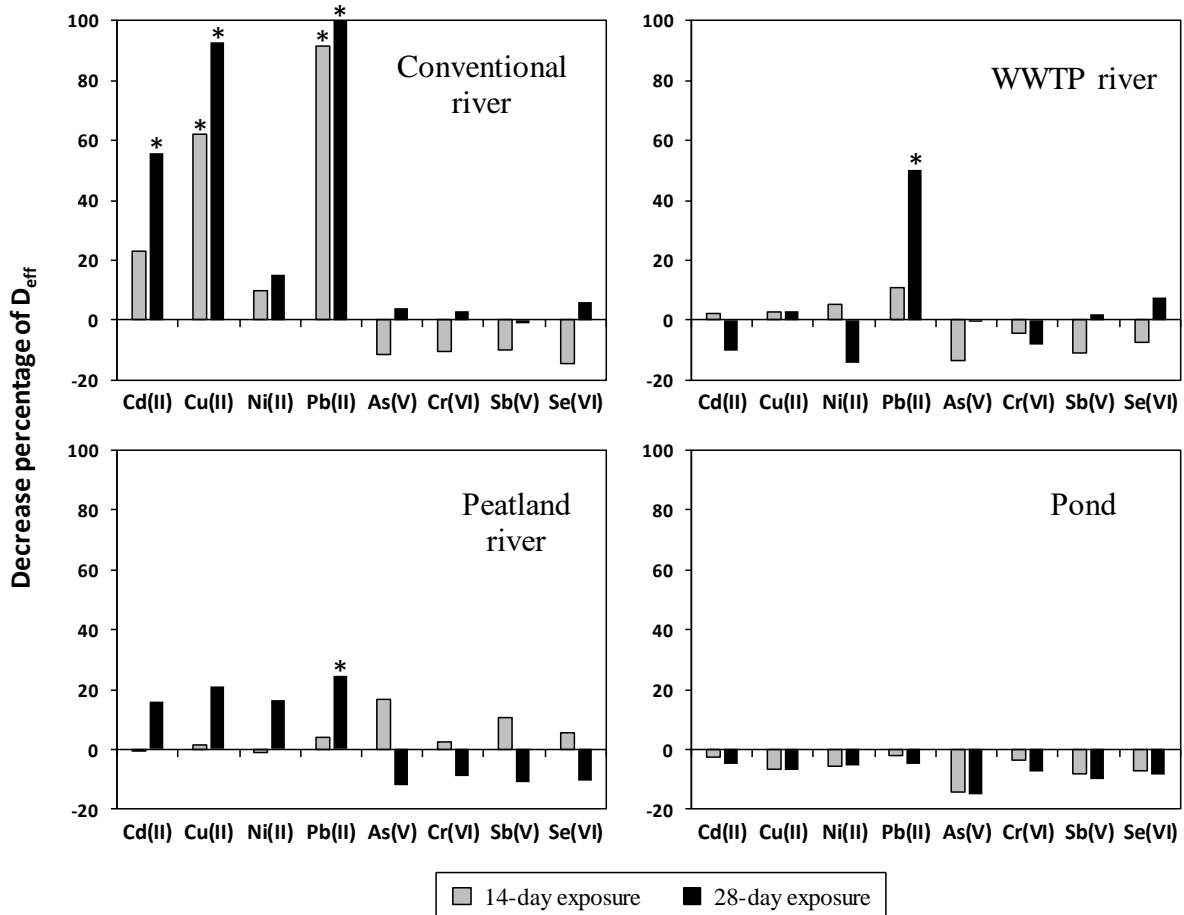


Figure IV.2. Decrease of the effective diffusion coefficient (D_{eff}) at pH ~5.4 using fouled membranes exposed for 14 days and 28 days in four different freshwaters. A star indicates a statistically significant decrease ($p < 0.05$).

3.2 Macroscopic and microscopic observation of fouling

Visual observation (Figure IV.3) and SEM analysis (Figure IV.4) revealed that membranes were gradually fouled, there was more fouling on membranes exposed in the Conventional river than in the WWTP and Peatland rivers, and membranes exposed in the Pond appeared completely unfouled. Fouling increased with the duration of exposure, except for the Pond where membranes remained nearly unfouled after 28 days of exposure. SEM observations revealed that all membrane pores (on the analyzed surface) were completely clogged in the Conventional river membrane, partially clogged in the WWTP and Peatland rivers and mostly “free” in the Pond.

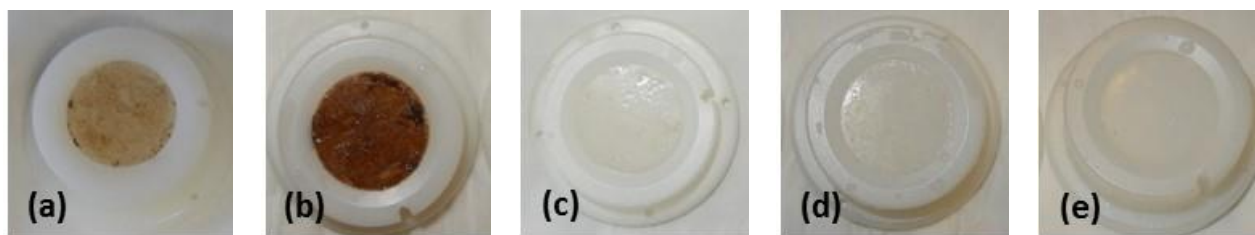


Figure IV.3. Photographs of the DGTs assembled with fouled membranes exposed in the Conventional river for 14 days (a) and 28 days (b) and for 14 days in the WWTP impacted river (c), the Peatland impacted river (d) and the Pond (e).

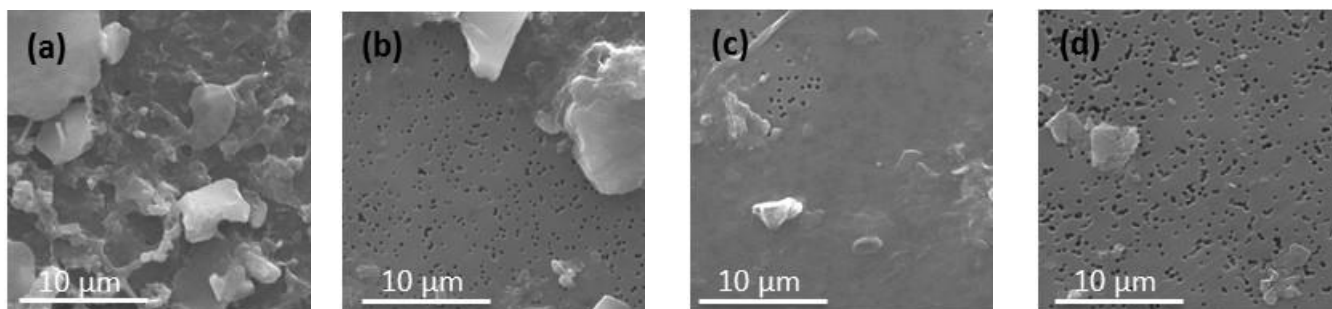


Figure IV.4. Scanning electron microscopy (SEM) images of fouled membranes exposed for 28 days in the Conventional river (a), the WWTP impacted river (b), the Peatland impacted river (c) and the Pond (d).

SEM-EDS analysis (Figure IV.5) showed mineral deposits composed of particles smaller than 50 µm of Si and Al associated with Na, K or Ca or Mg and also containing Mn and/or Fe. Given the regional watershed geology (ample amounts of granite or gneiss) and the depositional processes, most particles are probably composed of quartz, K-feldspar, plagioclase and mica. All mapped regions show fine material and mineral phases marked by a relatively high content of Mn and Fe, suggesting the presence of Mn/Fe oxy(hydro)xides. Additionally, SEM-EDS revealed an organic coating on the membrane surfaces.

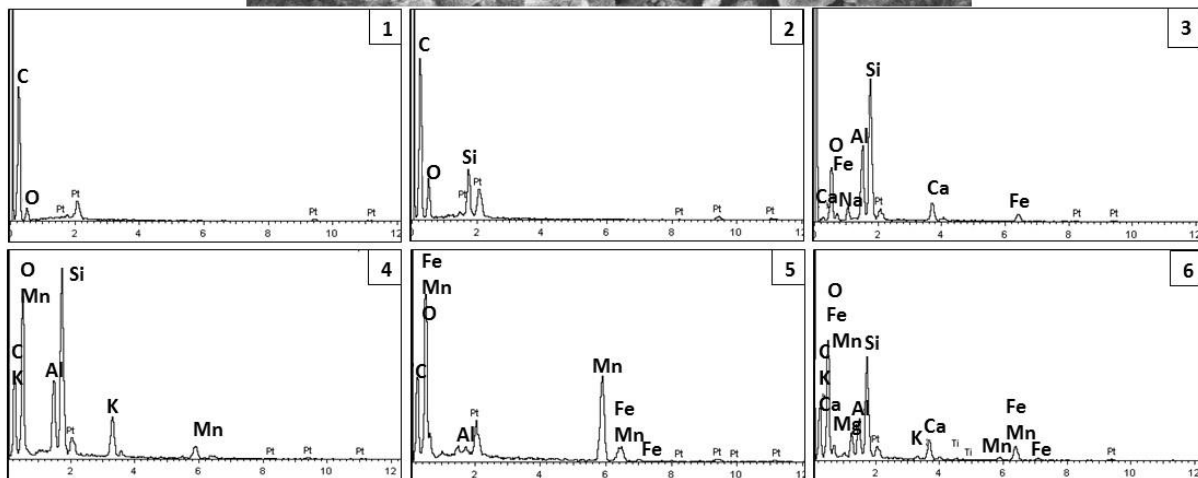
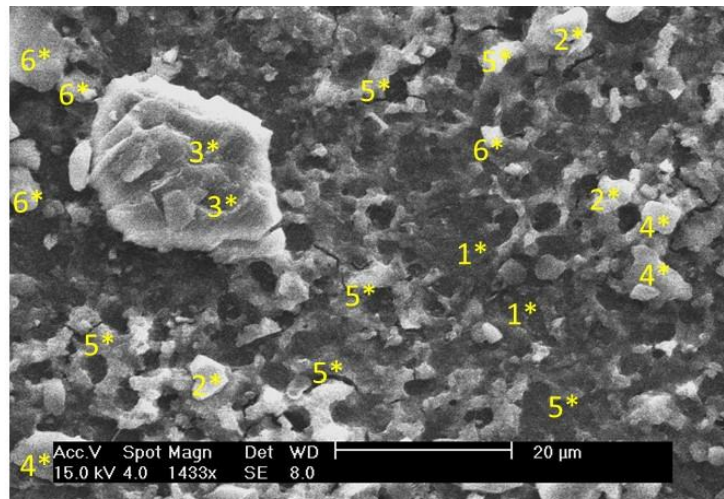


Figure IV.5. Elemental composition of fouled membrane exposed for 28 days in the Conventional river revealed by X-ray microanalysis (SEM-EDS). 1- Organic coating, 2-6 – mineral deposits composed of Si, O, Al, Mn, Na, K, Ca, Mg, Fe elements.

3.3 Chemical composition of fouling

Absorbance at 254 nm after ultrasonic extraction was used as an indicator of the amount of organic matter in the fouling (see earlier section). It indicated (Figure IV.8) the most organic matter in Conventional river membranes and almost none in Pond membranes, and that the amount of organic matter increased with exposure time; in agreement with macroscopic and microscopic observations. Algal and bacterial populations were quantified through the measure of, respectively, chlorophyll *a*, present in algae, and 2-keto-3-deoxyoctonate, a lipopolysaccharide constituent of gram-negative bacteria cell walls. Both were below detection limits (respectively 0.1 μg and 1 μg per membrane).



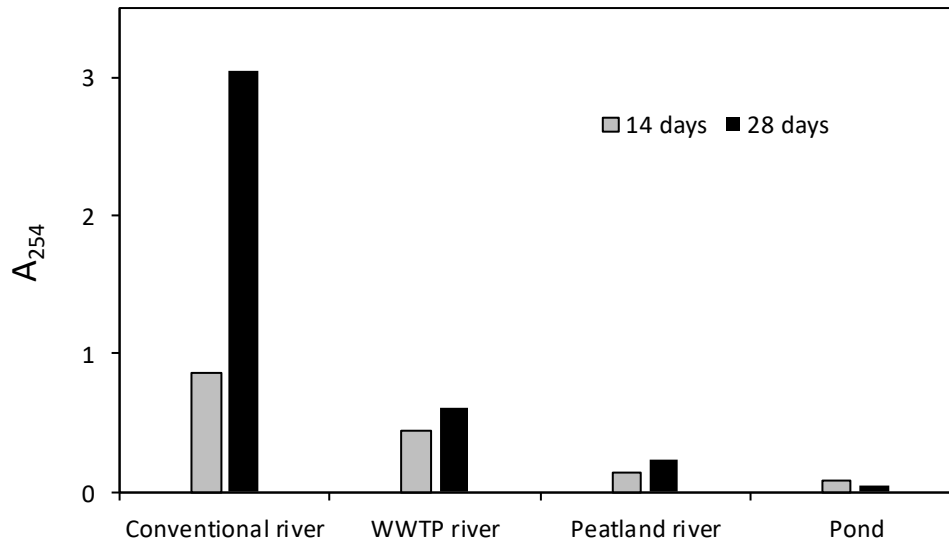


Figure IV.6. Absorbance measured at 254 nm and corrected considering the dilution of the extract.

Element composition of fouling revealed that the trace elements studied here (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Sb and Se) were below detection limits (respectively 0.1, 0.01, 2, 1, 1, 0.1, 0.1 and 1 mg m⁻²). The inorganic components Al, Fe and Mn (Figure IV.7) were quantified on all Conventional river membranes, on WWTP membranes after 28-day exposure, only Fe after 28-day exposure on Peatland membranes and not at all on Pond, consistent with macroscopic and microscopic observations.

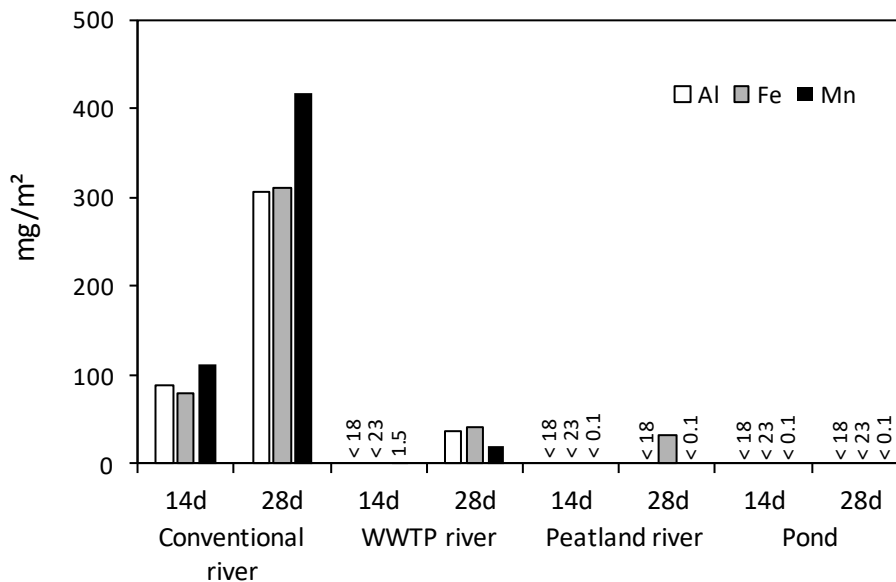


Figure IV.7. Elemental composition (Al, Fe and Mn) of fouling after membranes retrieval from the four natural waters following 14 and 28 days of exposure.



3.4 Trace element content of fouling after laboratory experiments

Trace elements were measured in fouled membranes after laboratory exposure for D_{eff} determination (Figure IV.8). Cr, Ni, Sb and Se were below LOQ (respectively 2, 1, 0.2 and 1 mg m⁻²). Pb was quantified in fouled membrane from Conventional, WWTP and Peatland rivers (only the 28-day exposure for the latter) but not in fouled membrane from the Pond. As, Cd and Cu were quantified in fouled membrane from Conventional river, WWTP river (only the 28-day exposure) and not in fouled membrane from Peatland river or the Pond. As was found in low quantities (2 to 4 times the LOQ) while Cd, Cu and Pb were found in higher quantity, especially on membrane from the Conventional river.

These results reveal that four elements (As, Cd, Cu, Pb) were significantly sorbed on fouled membranes during laboratory experiments. The sorption intensities were: As < Cd < Cu < Pb for Conventional river fouling, Cd < As < Pb < Cu for WWTP river fouling and As/Cd/Cu < Pb for the Peatland river. This sorption of elements is consistent with some fouling components identified in this study. Several works showed that Fe and Mn oxides play a key role in sorption of Pb by biofilms [78,145] and Dong *et al.* revealed a very important predominance of Mn oxides over Fe oxides in sorption of Pb by biofilms at low concentrations [86]. Comparable mechanisms are known to occur in sorption of Cd [146], yet to a lesser extent than for Pb [86]. Regarding Cu, organic matter has been shown to be the more important sorbent in fouling [86] while Al, Fe and Mn oxides are known for their sorption properties regarding As [87].

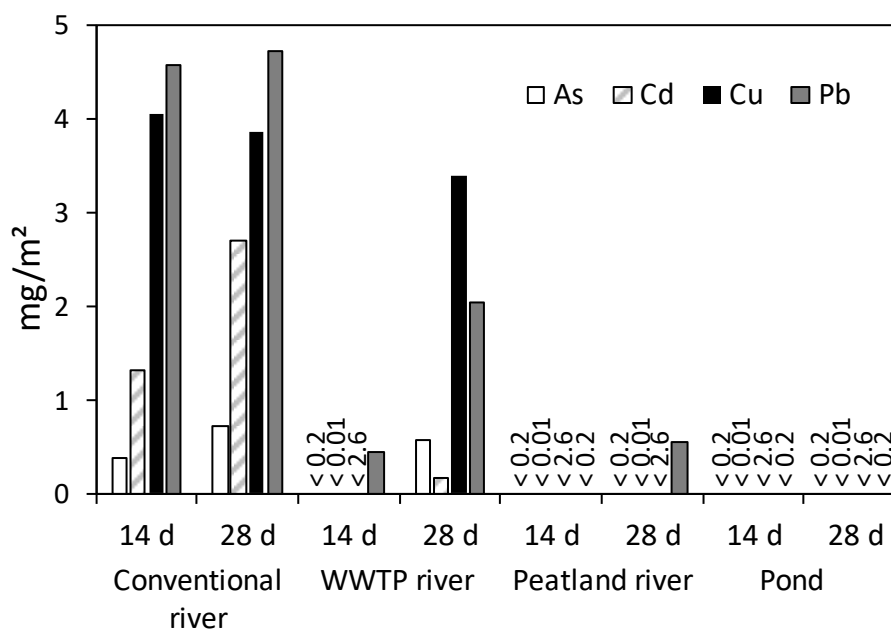


Figure IV.8. Density of quantifiable elements (As, Cd, Cu, Pb) in fouled membranes (14- or 28-day exposure in four different natural waters) after laboratory determination of D_{eff} .

4 Discussion

4.1 Sorption is the key process in alteration of element accumulation

Rather than a physical diffusion coefficient, D_{eff} is a calibration parameter (with units of a diffusion coefficient) giving the proportion between accumulated mass and deployment time for a given deployment. Therefore, a D_{eff} modification indicates a phenomenon that altered element accumulation within the DGT sampler. Here, it can be reasonably hypothesized that fouling induced a physical clogging that reduced the transfer of elements by blocking membrane pores (*i.e.* decreased exposure area) and indeed, SEM images (Figure IV.4) show that almost all pores were clogged in the membrane exposed for 28 days in the Conventional river. This hypothesis would imply that all the elements are impacted to the same extent. However, the decreased D_{eff} determined here (Figure IV.2) was different for each element and some elements (oxyanions and Ni) were not impacted at all by fouling, indicating that the apparent pore clogging did not impede diffusion. Therefore, physical clogging of membrane pores cannot explain observed modifications in D_{eff} and the decreased diffusion area, if any, had only a marginal effect.

Given that alterations in accumulation were element-dependent, it could be hypothesized that chemical interactions between the fouling and some elements were responsible. Uher *et al.* proposed sorption of elements onto the fouling as responsible for alterations in element accumulation via depletion of the labile element at the membrane surface [11]. This would decrease the concentration gradient through the DGT device and consequently alter accumulation. Our experimental results support this hypothesis. Significant sorption of Cd, Cu and Pb on fouled membranes (Figure IV.8) was demonstrated alongside significant alterations in element accumulation. Conversely, no decrease of D_{eff} was observed for Ni and oxyanions even with the most fouled membranes and no sorption was quantified for Cr, Ni, Sb and Se. As was quantified on the fouled membrane showing a slight sorption on fouling, however the concentration was close to LOQ suggesting that sorption was not enough to modify D_{eff} .

Several components of the fouling (*i.e.* organic material and metal oxides, Figure IV.5) have been demonstrated to take part in sorption of these elements [86]. An attempt to link alterations in Pb accumulation (the most impacted element) with fouling composition was made (Figure IV.9). Good linear correlations were found ($R^2 > 0.87$) between D_{eff} decreases and Al, Fe, Mn or extractable organic matter content, indicating that our data do not allow a conclusion on whether or not Pb is sorbed preferentially on a constituent of the fouling. Moreover, the Pearson correlation matrix for the four constituents identified in the fouling showed a correlation coefficient close to 1 (Table IV.2) and the same slopes characterized

fouling at each studied site. Such behavior indicates a similar fouling composition among the studied sites in terms of ratios of Al, Fe, Mn and organic matter content.

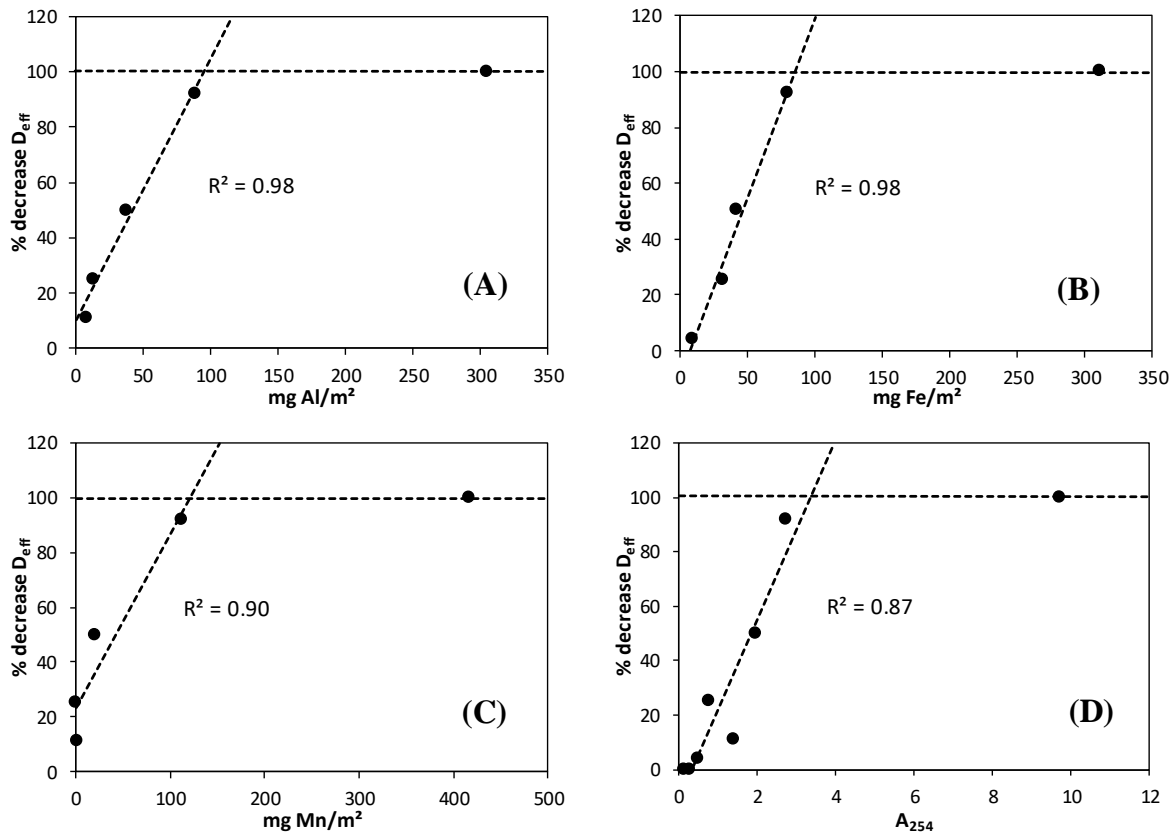


Figure IV.9: Correlation between the decrease of D_{eff} for Pb and parameters analyzed in fouled membranes after exposure in natural waters: density of Al (A), Fe (B), Mn (C) and extractable organic matter (D).

Variables	Al	Mn	Fe	A_{254}
Al	1	0.998	0.997	0.993
Mn	0.998	1	0.993	0.987
Fe	0.997	0.993	1	0.991
A_{254}	0.993	0.987	0.991	1

Table IV.2: Pearson correlation matrix determined with the Least Square method with the four variables: density of Al, Mn and Fe, and absorbance at 254 nm.

4.2 Quantification of trace elements following field deployment

Labile concentration C_{DGT} is commonly determined using the diffusion coefficient (D) within the sampler, previously determined in the laboratory under “clean conditions” (*i.e.* without fouling, equivalent to D_{eff}^{clean} in this study). For this purpose, Eq.20, derived from Fick’s first law, is the most commonly used model:

$$C_{DGT} = \frac{m \Delta_{MDL}}{A D t} \quad (20)$$

However, because our study showed that fouling can significantly alter element accumulation, C_{DGT} determined in this way can be biased depending on the fouling development and the element considered.

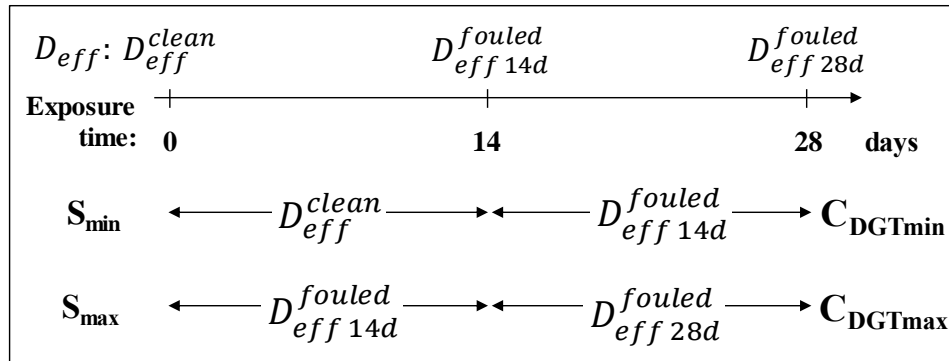


Figure IV.10. D_{eff} scenarios S_{min} and S_{max} selected to encompass real C_{DGT} . $D_{eff 14d}^{fouled}$ and $D_{eff 28d}^{fouled}$ represent the D_{eff} values determined using respectively 14-day and 28-day deployed membranes.

Such an error can be illustrated using D_{eff} values from this study for a 28-day DGT exposure. For this purpose, two hypothetical extreme scenarios that are nonetheless within the realm of reality are considered (Figure IV.10). In scenario S_{min} , the membrane fouling observed after 14 days is assumed to appear on the 14th day and that observed after 28 days on the 28th day. C_{DGTmin} is then calculated considering D_{eff}^{clean} for the first 13 days, and $D_{eff 14d}^{fouled}$ (the D_{eff} value determined using 14-day deployed membranes) for the last day, resulting in an underestimation of the real C_{DGT} as D_{eff} is probably altered before day 14. In scenario S_{max} , the fouling observed after a 14-day membrane exposure is assumed to appear on the first day, and the one observed after a 28-day deployment is assumed to appear on the 15th day. C_{DGTmax} is then calculated using $D_{eff 14d}^{fouled}$ for the 14 first days and $D_{eff 28d}^{fouled}$ for the 14 last days, resulting in an overestimation of the real C_{DGT} as D_{eff} alteration probably occurs after day 1.

If quantification following 28-day DGT exposure in the Conventional river (the worst case in this study) is considered, the C_{DGT} calculated with D_{eff}^{clean} can be compared to values obtained from S_{min} and S_{max} scenarios. The deviation between C_{DGT} and C_{DGTmin} or C_{DGTmax} (presented as percentages in Table IV.3) demonstrates the quantification error when fouling is not considered. Oxyanion (As, Cr, Sb and Se) quantification was accurate as the error was negligible (< 5%) in each scenario and for Ni, the error range (6-13 %) was within the uncertainty of the method and therefore acceptable. Although the error range was significant for Cd (12-39 %), it was nonetheless moderate and thus quantification could still be relevant

in the frame of a monitoring study. However, the quantification of Cu and especially of Pb cannot be considered reliable as the error range was 31-78 % and 46-96 %, respectively.

Trace element	Pb(II)	Cu(II)	Cd(II)	Ni(II)	As(V), Cr(VI), Sb(VI), Se(V)
Error	46-96 %	31-78 %	12-39 %	6-13 %	< 5 %

Table IV.3: Minimal and maximal errors on the calculation of CDGT when fouling is not considered in the case of a 28-day DGT exposure in the Conventional river

It should be stressed that these results are for the laboratory exposure conditions applied in this work (fouling grown on polycarbonate membranes and exposure at pH~5.4 and 5 µg L⁻¹ of each element) and quantification errors could differ in other conditions. Uher *et al.* showed that alterations in element accumulation could vary based on the membrane materials on which fouling developed [11]. Fouling on polycarbonate membranes favored quantification of Cd, Ni and Pb more than fouling on polyethersulfone membranes whereas the opposite was true for Co and Cr(III). Therefore, errors for Cd, Ni and Pb in Table IV.3 could be even worse with polyethersulfone membranes while, conversely, lower errors are possible with other types of membranes. Data regarding membrane comparisons are, however, currently too sparse to allow reliable recommendations. At higher concentrations (*i.e.* hundreds of µg L⁻¹, typical for contaminated systems), fouling saturation and limitation of sorption should not be excluded. In such cases, element quantification errors will be lower than shown here, and elements including Cd, Cu or Pb could be reliably quantified.

The pH of water also plays an important role in sorption mechanisms. This study was performed at a pH of about 5.4 to favor element solubility but this value, although found in some natural waters such as the Peatland river (crystalline bedrock context), is quite low compared to most freshwaters. At higher pH, fouling components would be more negatively charged [147] and sorption of oxyanions would be still less likely, and no error in their quantification still expected. In contrast, sorption of cations should be more important at higher pH, as already shown for Pb [145], and the impact of fouling on their quantification is therefore likely to be more important than the one observed here. This observation is particularly critical for Ni, whose quantification was not altered in this study but could become significantly impacted at higher pH.

4.3 Identifying biased quantification following field deployments in natural freshwaters

This study shows that quantification of elements in rivers using the DGT technique can be altered by fouling development on protective membranes. It demonstrates that alterations are due to sorption of elements on the constituents of the fouling. From the above discussion, the general tendencies presented in Figure IV.11 can be expected for quantification using DGT

exposed for four weeks in most natural freshwaters. The first obvious conclusion is that if samplers show no significantly visible fouling (example in Figure IV.3 pictures c, d and e), accurate quantification for all studied elements can be expected at low pH (<6). Quantification errors for cationic species (Cd, Cu, Ni and Pb) at higher pH, although unlikely, cannot be excluded at this point since fouling could be present in small amounts although it is not visible, as observed in this study for the Pond membranes. Further research is therefore needed in order to conclude whether or not the absence of significantly visible fouling ensures accuracy for cationic species at pH above 6. Even if fouling is significantly visible on membranes (example in Figure IV.3 pictures a and b), it is not expected to have a noticeable influence on quantification of the oxyanions As(V), Cr(VI), Sb(V), Se(VI) nor the cation Ni. Such a conclusion does not necessarily hold for Ni when pH is above 6, as discussed in previous sections and already observed by Uher *et al.* [12]. Given that Cd, Cu and Pb were shown to be significantly sorbed onto fouling, any result on quantification of these elements in natural waters using the DGT technique must be considered with caution when membranes are visibly fouled. It can be relevant for Cd or Cu if pH is low and no important fouling is visually detected (as in the case of the WWTP or Peatland river and the Pond), but would probably be incorrect in the presence of fouling at neutral pH. The case of Pb is even more pronounced, and accurate quantification should probably never be expected if fouling of the membrane is significantly visible. Further research is needed to specify the threshold of fouling density leading to quantification error. If accurate quantification is needed for these elements, short deployment durations (*i.e.* days) are preferred.



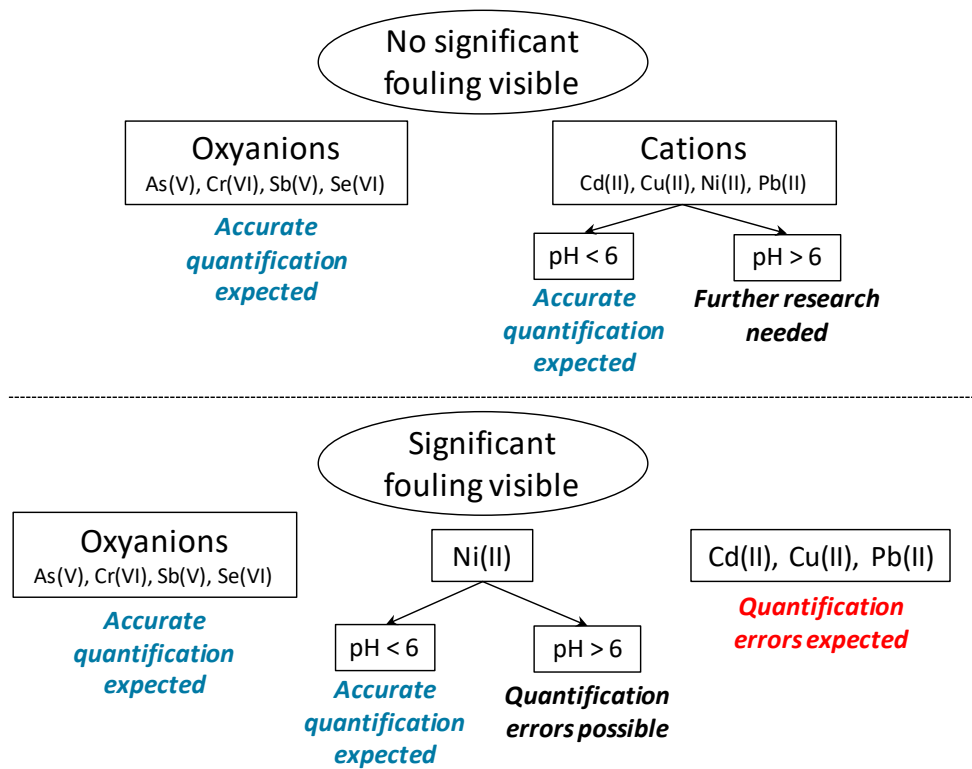


Figure IV.11: Preliminary flowchart indicating the expected accuracy of quantification by exposure of DGTs for four weeks in natural waters.



IV.3. Conclusion intermédiaire

Ces travaux ont mis en évidence l'intervention de phénomènes de sorption de certains éléments traces sur les différents constituants de la couche de salissure développée sur les filtres. Ces interactions ont pu être mises en cause dans l'altération observée de l'accumulation des éléments dans les échantillonneurs. Ces résultats vont alors dans le sens des travaux de Uher *et al.* [11,12] en montrant notamment que l'encrassement n'agit pas uniquement comme une barrière chimiquement inerte au passage des éléments traces.

Le déploiement des filtres dans quatre eaux ayant un profil a priori très différent avait pour objectif d'obtenir des encrassements de nature différente (dépôt majoritairement bactérien, algal, organique ou minéral), le but final étant d'identifier les composants de l'encrassement influençant le plus la quantification des éléments traces. Malheureusement, les dépôts obtenus n'étaient pas suffisamment contrastés puisqu'ils différaient simplement par la quantité de dépôts obtenus et non par la proportion de chaque composant. Malgré tout, la quantification de certains éléments dans les dépôts obtenus, corrélée aux biais de quantification constatés, permet de suggérer l'implication des phases minérales dans les interactions avec certains éléments traces, alors que la part organique (biofilm) de l'encrassement est souvent la seule considérée dans la littérature.

La démarche expérimentale utilisée ici ne recrée pas ce qu'il se passe lors d'un déploiement *in situ*. En effet, lors des expositions de dispositifs DGT réalisées ici en laboratoire, le biofilm était déjà établi avant leur immersion dans la solution ; il existe alors un régime transitoire avant qu'un équilibre ne s'établisse entre l'encrassement et la solution et avant que le gradient de concentration ne s'établisse dans le gel diffusif. Lors d'un déploiement *in situ*, le biofilm se développe progressivement et est en permanence en équilibre avec le milieu. Les conditions expérimentales utilisées ici sont aussi différentes de celles typiquement rencontrées dans l'environnement puisqu'un seul pH a été testé et les concentrations en éléments traces utilisées, même si elles se voulaient les plus faibles possibles, étaient généralement supérieures à des concentrations environnementales. Toutefois, les expériences mises en place en laboratoire ont permis d'étudier l'influence d'un encrassement développé *in situ* en conditions naturelles tout en contrôlant les conditions opératoires et donc en s'affranchissant d'autres paramètres environnementaux qui auraient pu également influencer la mesure. Des déploiements *in situ* pourraient permettre de mieux refléter la réalité quant au biais de quantification engendrés par la présence d'encrassement, c'est ce qui a été fait par Uher *et al.* [12] simultanément à ces travaux.

Néanmoins, cette étude a montré très clairement que tous les éléments étudiés n'étaient pas affectés de la même manière. La présence d'encrassement n'a pas influencé l'accumulation des oxyanions tandis qu'elle a influencé différemment chaque cation. Si le Ni

n'a été que faiblement influencé et le Cd modérément influencé, le Cu et le Pb l'ont été sévèrement. Ainsi ces travaux ont pu dégager des éléments « à risque » pour lesquels il faudra être particulièrement prudent lors de l'interprétation de résultats. Par exemple, une concentration en Cu obtenue suite à un déploiement de DGT avec un développement important de biofilm ne pourra pas être annoncée avec une erreur typique de seulement 10 %. Ces résultats montrent bien que la technique DGT est une technique sensible qui mérite une interprétation rigoureuse qui tient compte de tous les paramètres comme la présence d'un dépôt sur les filtres mais également de l'agitation ou de la composition du milieu par exemple.

La meilleure connaissance des mécanismes impliqués dans la technique DGT peut parfois amener à de améliorations de l'outil. C'est ainsi que des travaux ont été menés pour tenter de réduire le développement de biofilm en utilisant des filtres traités par différents biocides [83]. L'efficacité de la technique et les besoins récents ont également amené des développements de l'outil permettant de cibler des nouvelles applications. Ainsi des nouvelles phases réceptrices ont été utilisées pour échantillonner des polluants émergents tels que des pesticides et des molécules pharmaceutiques [110,112,113] ou encore pour cibler différents états d'oxydation d'éléments traces dont la toxicité dépend [32,122,133]. L'analyse de la spéciation rédox du Cr fait l'objet du chapitre suivant.



Chapitre V. Développement d'un échantillonneur DGT pour la mesure de la spéciation Cr(III)/Cr(VI) dans des eaux de rivières

V.1. Introduction

Le Cr existe dans l'environnement sous deux états d'oxydation : +III et +VI. Ceux-ci possèdent des propriétés très différentes. Le Cr(III) se présente sous les formes cationique ou neutre, est peu soluble dans l'eau et constitue un élément essentiel à la vie. Le Cr(VI) est sous forme anionique, est très soluble et est toxique pour les organismes vivants [125,126]. Cette différence de toxicité entre les deux états d'oxydation justifie le besoin de les analyser séparément. Les techniques analytiques existantes suivent pour la plupart un échantillonnage ponctuel [148,149]. Afin de bénéficier des avantages de la technique DGT décrits dans le Chapitre I, plusieurs études ont cherché à développer des échantillonneurs DGT permettant la détermination de la spéciation rédox du Cr. Le principe de celles-ci repose sur les différences chimiques entre les deux états d'oxydation : le Cr(III) étant majoritairement sous forme cationique il pourra être échantillonné par un dispositif DGT à base de Chelex qui fixe les cations divalents et trivalents [127]. Différentes phases ont été utilisées pour échantillonner uniquement le Cr(VI) présent sous forme anionique [128–130,133]. Ces méthodes possèdent donc comme avantage majeur de séparer *in situ* les deux états d'oxydation du Cr grâce à l'utilisation de deux dispositifs DGT différents, empêchant ainsi toute réaction d'oxydation ou de réduction pouvant se produire entre l'échantillonnage et l'analyse lors de l'échantillonnage ponctuel.

Les travaux présentés dans ce chapitre proposent la quantification des deux états d'oxydation du Cr grâce à un échantillonneur unique. La phase réceptrice utilisée permet de fixer simultanément les deux degrés d'oxydation du Cr, puis une première étape d'élution permet d'en extraire le Cr(VI) tandis que le Cr(III) reste fixé au gel récepteur. Il est ensuite récupéré lors d'une seconde étape de minéralisation. Cette stratégie, différente de celles déjà proposées, ne repose pas sur une séparation *in situ* des deux états d'oxydation du Cr puisqu'ils sont séparés plus tard lors de l'élution. Aussi plusieurs enjeux interviennent : pour que la méthode soit applicable il faudra nécessairement d'une part que le Cr(III) et le Cr(VI) soient fixés par la phase réceptrice et que le ratio Cr(III)/Cr(VI) dans le gel récepteur reste stable entre l'échantillonnage et la séparation des deux états d'oxydation (c'est-à-dire qu'il n'existe pas de réaction d'interconversion) ; et d'autre part que le Cr(III) et le Cr(VI) puissent être séparés de manière sélective. Afin que la méthode soit utilisable en milieu environnemental, il faudra également que la capacité effective de la phase réceptrice permette une exposition suffisamment longue dans l'environnement avant sa saturation, et que la méthode soit robuste sur des gammes de force ionique et de pH correspondant à des conditions environnementales. Les travaux présentés dans la section suivante sous forme

d'un article s'intéressent à tous ces aspects afin de valider l'utilisation de cette nouvelle méthode pour la détermination de la spéciation du Cr.

V.2. Publication : « Simultaneous measurement of Cr(III) and Cr(VI) in freshwaters with a single Diffusive Gradients in Thin Films device »

Cette section est constituée d'une version adaptée d'un article publié dans la revue *Talanta*, où les informations complémentaires (« supporting information ») ont été intégrées au corps de l'article. Une section de ces informations complémentaires a été supprimée. En effet, elle concernait le protocole de détermination de coefficients de diffusion à l'aide d'une cellule de diffusion qui a déjà été détaillé dans ce manuscrit (II.2.1, méthode 1).



Simultaneous measurement of Cr(III) and Cr(VI) in freshwaters with a single Diffusive Gradients in Thin Films device

Delphine Devillers, Rémy Buzier*, Stéphane Simon, Adeline Charriau, Gilles Guibaud

University of Limoges, Research group on Water, Soil and Environment (GRESE)
123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

*Corresponding Author: remy.buzier@unilim.fr

Abstract

Few attempts have been made to sample labile chromium with the DGT passive sampler (Diffusive Gradients in Thin Films) and, currently, no single device allows the simultaneous determination of both Cr(III) and Cr(VI). In this work, a procedure based on only one device combined with innovative selective elution is evaluated to assess chromium speciation. A zirconium binding gel is used to accumulate both Cr(III) and Cr(VI). Cr(VI) is quantitatively and selectively eluted by NaOH, allowing the subsequent determination of Cr(III). Accurate quantification of both species is demonstrated in synthetic solutions for pH ranging from 4 to 6 and ionic strength ranging from 10^{-3} to 5×10^{-2} M. Cr(VI) quantification is altered only for $[\text{SO}_4^{2-}] \geq 5 \times 10^{-3}$ M. The method allows successful quantification of labile Cr(III) and Cr(VI) in spiked natural water. The limit of quantification of the procedure is suitable for trace level monitoring ($0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cr(VI) and $1 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cr(III)), for a one-week deployment at 20°C and the effective capacity of the sampler ($\sim 25 \mu\text{g}$ for each Cr oxidation state) should allow long term deployments. These results highlight the potential of this new procedure for a simple and effective chromium speciation analysis in natural waters.

Keywords: Chromium speciation, passive sampling, water quality, DGT, selective elution

1 Introduction

Chromium is introduced into aquatic systems by natural processes (e.g. rock weathering) and anthropogenic activities. In natural waters, its concentration ranges from 0.1 to 100 nM when originating from natural sources [93]. Chromium concentration can be higher in polluted areas receiving wastewater and can reach several μM [150]. Two stable oxidation states coexist in natural water: +III and +VI [93,151]. Cr(III) occurs as Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$. Its solubility is moderate as $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitates within a pH range of 5.5-12. Cr(VI) occurs as HCrO_4^- , CrO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and is highly soluble. Because the hexavalent form displays higher toxicity to aquatic organisms than the trivalent one [126], a quantitative

discrimination between Cr(III) and Cr(VI) (*i.e.* speciation analysis) is mandatory for a relevant risk assessment.

Various analytical methods are available to determine chromium speciation in waters. Most of them consist of preliminary separation of chromium species followed by detection. Separation can be disconnected from detection using solid phase extraction [148], or hyphenated to detection using high-performance liquid chromatography [149]. These methods are usually applied to spot samples. There is growing interest in passive sampling techniques as an alternative to spot sampling because they allow determination of time-weighted average concentrations. The diffusive gradients in thin films (DGT) technique is commonly used for passive sampling of metals [63]. This technique samples the labile element fraction (*i.e.* free element and weak complexes) [152]. Thus, trace metal concentrations determined in this way are more representative of organism exposure compared to conventional spot sampling which measures total metal concentration. Few attempts have been made to sample chromium with DGT. Ernstberger *et al.* [127] showed that a conventional DGT device equipped with a Chelex binding phase was able to quantify Cr(III) only. More recently, DGT devices based on polyquaternary ammonium [128] or N-Methyl-D-glucamine [129] were found to be efficient for selective quantification of Cr(VI).

Simultaneous monitoring of both Cr(III) and Cr(VI) would therefore requires a set of two of the existing DGT devices. In this work, we developed a new methodology that allows the simultaneous determination of labile Cr(III) and Cr(VI) with only one DGT device. For this purpose, a zirconium binding phase was used to accumulate both Cr(III) and Cr(VI). An innovative selective elution was then optimized to sequentially determine Cr(III) and Cr(VI). Selectivity, effective capacity and robustness (over pH, ionic strength and sulfate interference) of the method were determined. Its accuracy for simultaneous quantification of Cr(III) and Cr(VI) was evaluated through the analysis of a natural water spiked with various Cr(III)/Cr(VI) ratios.

2 Material and methods

2.1 General procedures

All reagents used were of analytical grade. All solutions were prepared in ultrapure water (UPW; MilliQ, >18.2 M Ω). Unless stated otherwise, experiments were performed at 20 \pm 1°C. 1 g L⁻¹ stock solutions of Cr(III) and Cr(VI) were prepared respectively from Cr(NO₃)₃·9 H₂O and K₂CrO₄ salts and stored at 4°C. Working chromium solutions were prepared daily by appropriate dilutions. The solutions used for the exposure of DGT devices were systematically controlled by analyzing a filtered (0.45 μ m nylon membrane) aliquot sampled

at least at the beginning and at the end of each experiment. For long exposures, controls were also performed at least every 12 h.

2.2 DGT preparation

Diffusive gels (15 % acrylamide, 0.3 % agarose derived cross-linker) and Chelex binding gels were prepared according to the procedure of Zhang *et al.* [15]. Zirconium binding gels were prepared according to a procedure modified from Guan *et al.* [29]. Briefly, diffusive gels were immersed for 2 h in a 0.1 M $ZrOCl_2$ solution. After rinsing with UPW, the Zr-loaded gels were immersed for 40 minutes in a 0.25 M MOPS (3-Morpholinopropane-1-sulfonic acid) buffer solution adjusted to pH 7. DGT device assembly was performed by enclosing Zr or Chelex binding gel and diffusive gel discs (0.45 and 0.77 mm thick, respectively) inside a piston type molding (DGT[®] Research).

2.3 Diffusion coefficient measurement

Diffusion coefficients of Cr(III) and Cr(VI) in the diffusive gel were measured according to the diaphragm cell method described by Zhang and Davison [88]. Diffusion coefficients were measured in triplicate at pH 3, 5 and 6 for Cr(III) and pH 3, 5 and 7 for Cr(VI). HNO_3 was used to adjust pH 3, 5 and 6 whereas pH 7 was adjusted using 10^{-2} M MOPS and NaOH. Diffusion coefficients for Cr(III) were measured only up to pH 6 because its solubility was too low at higher pH.

2.4 Selective Cr(VI) and Cr(III) recovery procedures

The procedure for selective recovery of chromium from Zr binding gels is presented in Figure V.1. Cr(VI) was first selectively eluted with 2 mL of 10^{-2} M NaOH for 24 h. The choice of the NaOH concentration is discussed later (Table V.3). Cr(III) was then recovered by acid digestion of the binding gels. The digestion was chosen over a conventional elution to improve the accuracy of Cr(III) quantification. It was performed in a microwave-assisted digester (Anton Paar Multiwave GO) with 4 mL of 69 % HNO_3 , 4 mL of 37 % HCl and 2 mL of 30 % H_2O_2 at 180°C for 40 min.



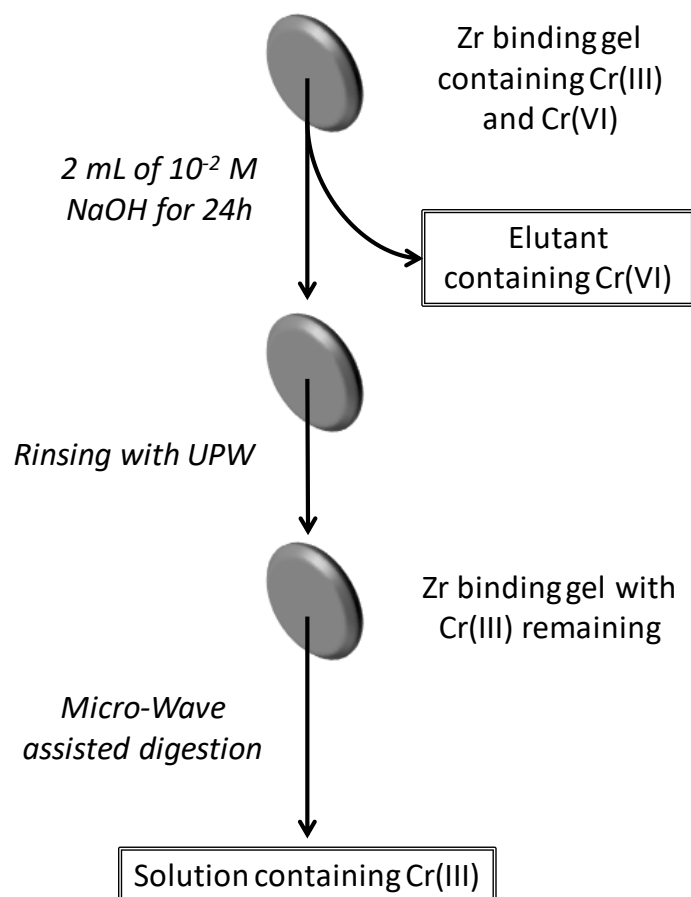


Figure V.1: Procedure for the selective recovery of Cr(III) and Cr(VI) from Zr binding gels.

Performances of the selective elution were assessed on the basis of recovery yield for Cr(VI) and selectivity over Cr(III). Binding gels ($n = 3$ to 22) were loaded with either Cr(III) or Cr(VI) by immersion for 15 h in solutions with concentrations ranging from 5 to 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (pH 4-5, 10^{-2} M NaNO_3). Loaded binding gels were then eluted with 2 ml of NaOH at 10^{-2} , 10^{-1} or 1 M.

Limit of quantification for the procedure was determined according to the IUPAC recommendations (mean + 10 standard deviations of blanks). For this purpose, 10 Zr binding gel blanks underwent the selective Cr(VI) and Cr(III) recovery procedure.

The influence of storage time and temperature was also studied. Quadruplicate binding gels were loaded with Cr(III) or Cr(VI) as described above. The amount of chromium recovered by selective elution with NaOH was determined immediately and after one-week or three-week storages at 4°C and 20°C.

2.5 Tentative of Cr(III) elution by HNO_3

HNO_3 has been efficiently used to elute Cr(III) from Chelex DGT [127] and was therefore tested for the elution of the precipitated zirconium binding gel used in this study. Binding gels ($n = 23$) were loaded with Cr(III) by immersion for 15 h in 20 mL of solution containing 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(III) (pH 4-5, 10^{-2} M NaNO_3). To mimic the complete elution procedure, the

selective NaOH elution was performed, then the gels were eluted with 2 mL of 2 M HNO₃ for 24 h and the elution efficiency over Cr(III) was determined.

2.6 Chromium analysis and DGT calculation

Eluates, digested gels and exposure solutions were analyzed by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS, Varian 880Z) for chromium content determination. Samples were acidified with 1 % suprapur HNO₃ prior analysis. Limit of quantification of the method (according to IUPAC) was estimated at 2 µg L⁻¹.

The concentration of labile chromium in solution (C_{DGT}) was determined using Eq. (21) [13]:

$$C_{DGT} = \frac{m\Delta_g}{tDA_g} \quad (21)$$

where m is either the accumulated Cr(III) or Cr(VI) mass on the binding gel, Δ_g is the diffusion gel thickness, D is the diffusion coefficient in the diffusive gel, A_g is the geometric exposure area (3.14 cm²) and t is the deployment time.

2.7 Effective binding capacity of Zr gels

DGT devices were immersed in Cr(III) or Cr(VI) solutions with concentrations ranging from 1 to 10 mg L⁻¹ (with 10⁻² M NaNO₃, adjusted to pH 5). Systems were retrieved after immersion times varying from 1 to 60 h. The effective capacity was determined as follows. According to eq. 1, a plot of m versus $C_{DGT} \cdot t$ should behave linearly (with $\frac{DA_g}{\Delta_g}$ as slope). Effective capacity was therefore considered as the m value corresponding to the disruption from this linearity.

2.8 Influence of pH, ionic strength and sulfates on Cr quantification

pH influence on Cr binding in Zr binding gels was first assessed. Zr gels alone were immersed in duplicates for 15 h in 500 mL of solutions with 10⁻² M NaNO₃ and 50 µg L⁻¹ Cr(III) or Cr(VI) adjusted to pH 3, 4, 5, 6, 7 or 9. Each solution was analyzed before and after the immersion of the gel to determine Cr concentrations. The percentage of bound Cr was determined according to the difference between these two concentrations.

pH effect was investigated by deploying triplicate DGT devices in solutions of 10⁻² M NaNO₃ and 50 µg L⁻¹ Cr(III) or Cr(VI) adjusted at pH 3, 4, 5, 6, 7 or 9 (using NaOH and HNO₃, with MOPS for pH 7 and 9). Concentrations were reduced to 5 µg L⁻¹ for Cr(III) at pH 7 and 9 to avoid precipitation.

The effect of ionic strength was investigated using solutions of 50 µg L⁻¹ Cr(III) or Cr(VI) and NaNO₃ concentrations of 10⁻³, 10⁻², 5x10⁻² or 10⁻¹ M. For each solution, three DGT devices were immersed in 500 mL for 8 h, except for Cr(III) at pH 7 and 9 (72 h immersion).

The competitive sorption between sulfate and Cr(VI) on Zr binding gels was studied using 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) solutions containing sulfate at concentrations of 0, 10^{-5} , 10^{-4} , 5×10^{-4} , 10^{-3} , 5×10^{-3} and 10^{-2} M. The ionic strength of solutions with $[\text{SO}_4^{2-}] < 5 \times 10^{-3}$ M was set to 10^{-2} M by addition of NaNO_3 . For each solution, triplicates of DGT devices were immersed for 8 h in 500 mL.

2.9 Application to natural water

A subsurface runoff (pH ~ 5 , detailed physicochemical parameters in Table V.1) was used to validate the accuracy of the method to determine the speciation of chromium. This sample was spiked with 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ of both Cr(III) and Cr(VI) (ratio 1/1), which is in the range of chromium contamination in natural water [93]. In order to evaluate the selectivity limit of the procedure, this natural water was also spiked with 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(III) and 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI) (50/1 ratio). For each solution, quadruplicates of Zr-DGT devices were deployed for 72 h in 2 L of spiked water to assess the concentrations of labile Cr(III) and Cr(VI). For a comparative evaluation of the labile Cr(III) concentrations, quadruplicates of Chelex-DGT devices were also deployed and handled as detailed in Ernstberger *et al.* [127].

pH	χ	DOC	Si	HCO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
5.2	30.0	0.6	2.5	4.0	2.5	5.2	0.9	2.3	0.4	1.3	0.4	0.15
	$\mu\text{S cm}^{-1}$	mg C L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}

Table V.1: Primary composition of the subsurface runoff. χ stands for electrical conductivity (corrected to 20°C) and DOC for dissolved organic carbon.

3 Results and discussion

3.1 Determination of diffusion coefficients

Measured diffusion coefficients are reported in Table V.2. An example of accumulation curves at pH 5 is shown in Figure V.2. ANOVA and Fisher's least significant difference tests were used (confidence interval at 95 %) to determine the influence of pH on diffusion coefficients. No significant influence was found for Cr(VI) ($p < 0.05$) but diffusion of Cr(III) at pH 6 was significantly increased by 15 %. Such behavior could be partly attributed to a shift of Cr(III) speciation with pH (25 % is converted into $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ at pH 6). The diffusion coefficient determined for Cr(III) at pH 3 is about 20 % lower than the value reported by DGT[®] Research or by Uher *et al.* [11]. For Cr(VI), no statistical difference ($p < 0.05$) is observed at pH 7 with the value reported by Pan *et al.* [129] ($8.82 \pm 0.42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

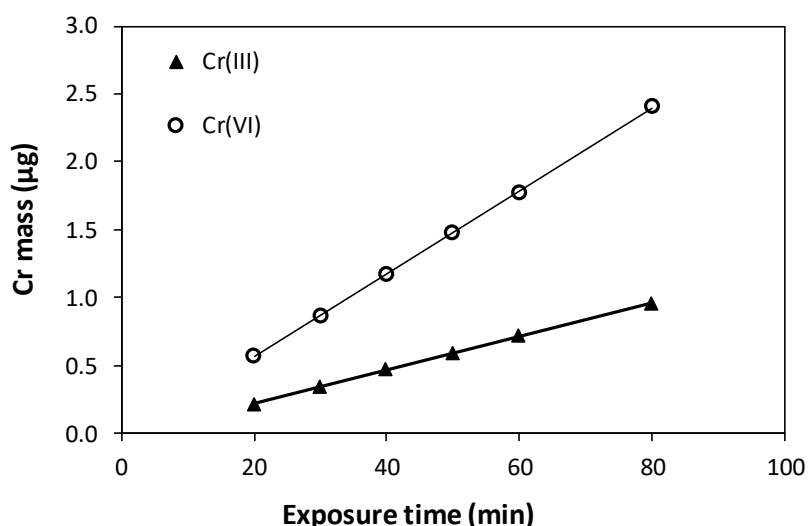


Figure V.2: Mass of Cr(III) and Cr(VI) transferred by diffusion to the receptor compartment versus exposure time (pH 5, 20°C).

D ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	pH 3	pH 5	pH 6	pH 7
Cr(III)	4.2 ± 0.1	4.1 ± 0.1	4.7 ± 0.2	/
Cr(VI)	10.3 ± 0.7	10.4 ± 0.4	/	9.3 ± 0.2

Table V.2: Diffusion coefficients determined in diffusive gels at various pH (mean \pm SD, n=3, corrected to 25°C).

3.2 Optimization of NaOH concentration for the selective elution of Cr(VI)

Recoveries of Cr(VI) and Cr(III) from Zr binding gels loaded with 1 μg of either Cr(III) or Cr(VI) and eluted with NaOH at different concentrations are presented in Table V.3. Cr(VI) recovery was complete (101 to 109 %) with every NaOH concentration. Cr(III) recovery was minimal (0.5 %) when gels were eluted with 10^{-2} M NaOH and increased with NaOH concentration up to 4% at 1 M. Therefore, 10^{-2} M NaOH was chosen for the selective elution of Cr(VI) from the Zr binding gels.

NaOH concentration	Cr(VI)	Cr(III)
1 M	101 % \pm 3 (n=4)	4.0 % \pm 1.2 (n=4)
10^{-1} M	109 % \pm 3 (n=4)	2.8 % \pm 1.2 (n=4)
10^{-2} M	103 % \pm 3 (n=17)	0.5 % \pm 0.1 (n=22)

Table V.3: Mean (\pm SD) percentage of Cr(VI) and Cr(III) recovered after elution with NaOH.

3.3 Performance of the selective elution step

Recoveries of Cr(VI) and Cr(III) from Zr binding gels during the NaOH selective elution step are presented in Table V.4. Cr(VI) recovery can be considered quantitative for all the chromium loads tested. Recoveries are similar to those obtained by Guan *et al.* [29] for other oxyanions (P, V, As, Se and Mo) with 0.5 M NaOH eluent. During this step, 0.5 % or less of the accumulated Cr(III) is released. This elution step can therefore be considered as selective for Cr(VI).

Cr(VI)		Cr(III)	
Cr load on binding gel (μg)	Recovery (%)	Cr load on binding gel (μg)	Recovery (%)
0.1	94 \pm 1 (n=3)	0.3	0.5 \pm 0.1 (n=3)
1.0	103 \pm 3 (n=17)	1.0	0.5 \pm 0.1 (n=22)
8.7	106 \pm 2 (n=3)	34.6	0.1 \pm 0.1 (n=3)

Table V.4: Percentage of Cr(VI) and Cr(III) recovery during the selective NaOH elution step (mean \pm SD).

Nevertheless, in the case of high Cr(III)/Cr(VI) ratios, Cr(III) might alter the determination of Cr(VI) concentration. Considering the Cr(III) recoveries in Table V.4, the error on the quantification of Cr(VI) should not exceed 10 % as long as the Cr(III)/Cr(VI) ratio in the binding gel is lower than 20. Furthermore, given that the diffusion coefficient is higher for Cr(VI) than for Cr(III), this will represent a Cr(III)/Cr(VI) concentration ratio in the exposure medium of around 40.

The limit of quantification of the procedure is established at 5 and 87 ng of Cr(VI) and Cr(III), respectively on Zr binding gels. These amounts correspond to a C_{DGT} of 0.03 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cr(VI) and Cr(III) respectively in the studied medium during a one-week deployment at 20°C. This limit of quantification could be lowered by using analytical techniques with sensitivity higher than GF-AAS, such as ICP-MS. This procedure, therefore, allows determination of trace levels of chromium in water.

3.4 Cr(III) recovery

The HNO_3 (2 mL, 2 M) elution efficiency was found to be (65 \pm 9) %, that is to say a 13 % relative standard deviation on the estimated Cr(III) concentration. Such reproducibility could be acceptable to estimate Cr(III) concentration. However, we considered that such reproducibility was insufficient to perform an accurate evaluation of the methodology for simultaneous Cr(VI) and Cr(III) measurement. More work should be done to develop a reproducible elution of Cr(III) from the binding gel, which could correspond to another study. Thus, a microwave-assisted acid digestion of the gel was performed to assess the amount of Cr(III) accumulated. Indeed, Cr(VI) being recovered from the previous selective NaOH elution, all the remaining Cr recovered from the acid digestion corresponds to Cr(III). Recovery of the procedure was (94 \pm 4) % (n=13).

3.5 Influence of storage time and temperature on Cr(VI) and Cr(III) recovery

Cr(VI) recovery remains quantitative even after 21 days of storage at 4°C and Cr(III) is, whatever the storage conditions, under the quantification limit in the eluate (recovery lower than 0.5 %) (Table V.5). In a routine context, storage of the binding gel before elution could be convenient. These results demonstrate that storage before elution will not impair accuracy of either Cr(VI) or Cr(III) quantification, providing it is performed at 4°C.

During storage at 20°C, Cr(VI) recovery decreases over time and reaches 70 % after a 21-day storage. Missing Cr is recovered after gel digestion, indicating no Cr loss from binding gel during storage. This variation could therefore result from a partial conversion of Cr(VI) to Cr(III) at 20°C. The occurrence of this conversion during long-term deployments in warm waters is also conceivable. Without further investigations on this hypothesis, such deployments should therefore be performed with caution to avoid bias in speciation determination.

	Cr(VI)		Cr(III)	
	4°C	20°C	4°C	20°C
no storage	103 % ± 1		<0.5 %	
7 days	101 % ± 2	82 % ± 3	<0.5 %	<0.5 %
21 days	104 % ± 1	70 % ± 6	<0.5 %	<0.5 %

Table V.5: Percentage of Cr(VI) and Cr(III) recovery during the selective elution step performed after different storage conditions (mean ± SD, n = 4).

3.6 Effective capacity of Zr binding gels

Both Cr(III) and Cr(VI) accumulations plotted against exposure concentration and time are linear up to ~25 µg per Zr binding gel (Figure V.3). Experimental accumulation deviates only slightly (12 %) for Cr(III) and Cr(VI) from theoretical accumulation estimated with diffusion coefficients from table 1 and eq. 1. Above ~25 µg, accumulation rate decreases and shows higher dispersion, impairing C_{DGT} determination through Eq. 1. Effective capacity of Zr binding gels can therefore be established at ~25 µg (~0.5 µmol) for both species. Slightly higher capacities (0.6 to 5.3 µmol) were reported by Guan *et al.* [29] for other oxyanions (P, V, As, Se, Mo and Sb) sorption onto Zr binding gels but remain consistent with our results. The N-Methyl-D-glucamine phase developed by Pan *et al.* [129] offers a ~30 times higher capacity (230 µg cm⁻²) for Cr(VI) but cannot be used for the simultaneous study of Cr(III) and Cr(VI).

According to Kotas *et al.* [93], chromium concentration in natural water usually does not exceed 5 µg L⁻¹. For such a concentration, the effective capacity of the Zr binding gels will be reached only after 365 and 150 days of deployments for Cr(III) and Cr(VI) respectively. Long term deployments in natural freshwater systems can thus be considered, without a significant risk of a saturation of the Zr binding gel.



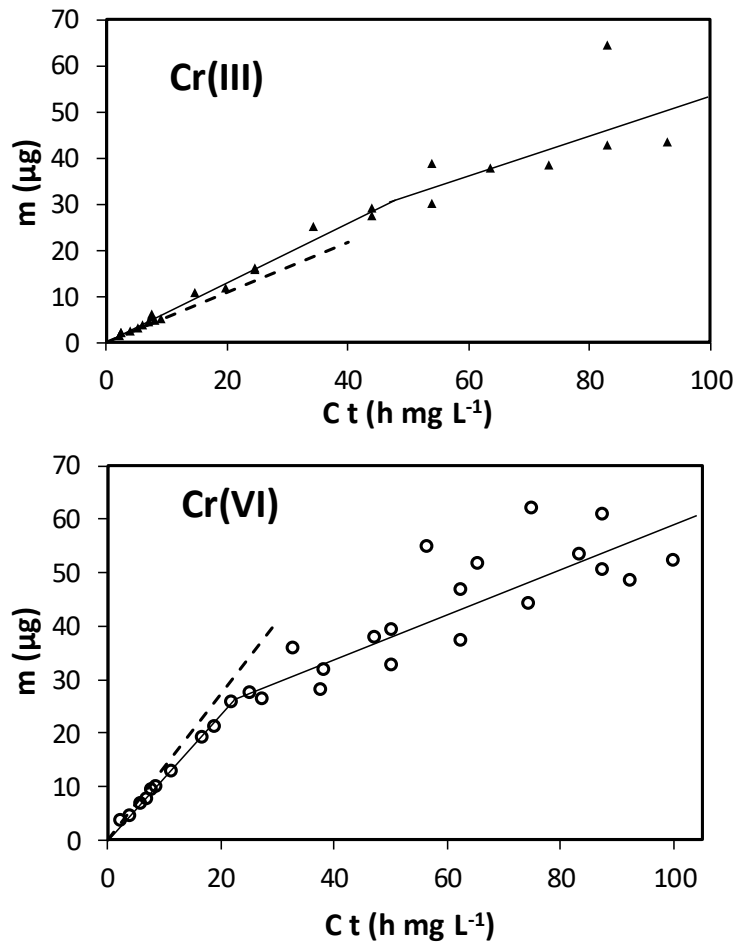


Figure V.3: Accumulation of Cr(III) and Cr(VI) on Zr binding gels as a function of exposure concentration and time. Dashed lines represent theoretical values calculated from Eq. 1.

3.7 Effect of pH, ionic strength and sulfate on chromium quantification

The influence of pH on the binding of Cr(III) and Cr(VI) on Zr gels is presented in Figure V.5. The binding of Cr(III) was low at pH=3, complete for pH between 4 and 6 and slightly decreased at pH>7. The binding of Cr(VI) was complete from pH 3 to pH 6 and decreased down to 0 at pH 9.



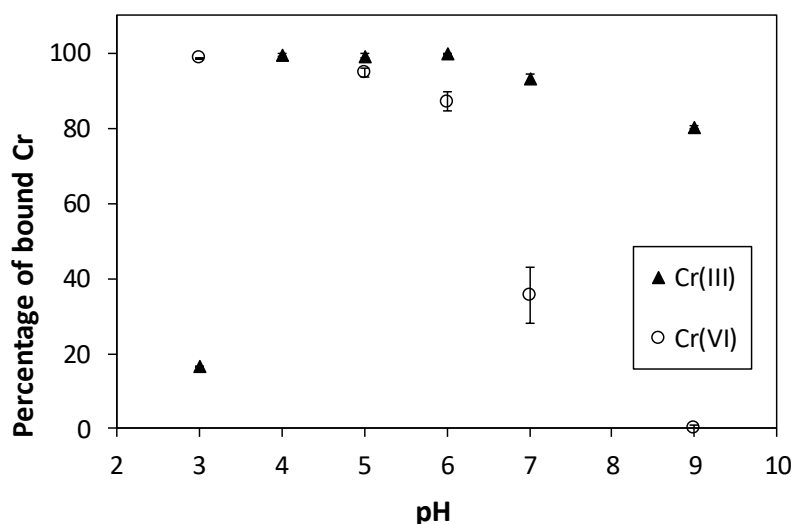


Figure V.4: Effect of pH on the binding of Cr(III) and Cr(VI)

The influence of pH on the accuracy of Cr(III) and Cr(VI) quantification is presented in Figure V.5. The difference between the concentration determined by DGT (C_{DGT}) and the dissolved concentration (C_{sol} determined by GF-AAS) is lower than 10 % for pH ranging from 4 to 7 for Cr(III) and from 3 to 6 for Cr(VI). Therefore, accurate quantification of both labile Cr(III) and Cr(VI) can be expected for pH ranging from 4 to 6. This influence of pH on quantification accuracy is explained by the sorption behavior of both chromium oxidation states onto the Zr binding gel (Figure V.4). Cr(III) at $pH < 4$ is not quantitatively bound by Zr gels, probably because of electrostatic repulsions. Indeed, at $pH < 4$, Cr(III) is mainly present in the cationic form, Cr^{3+} , while the surface of zirconium oxide is likely to be positively charged (pH_{zpc} are usually in the range 4 to 8 [75]). The decrease of Cr(III) binding at pH 9 is more surprising given that it is assumed by thermodynamic calculation to be mainly present as a neutral species, $Cr(OH)_3_{(aq)}$. For $pH > 6$, Cr(VI) is not quantitatively bound. Assuming Zr oxide behaves as hematite, this could be explained by the deprotonation of Cr(VI) ($pK_{a2}=6.5$). Indeed, Johnston and Chrysochoou [153] suggested that its sorption onto hematite occurs through surface complexation reaction of protonated Cr(VI) ($HCrO_4^-$) with hydroxyl surface groups.

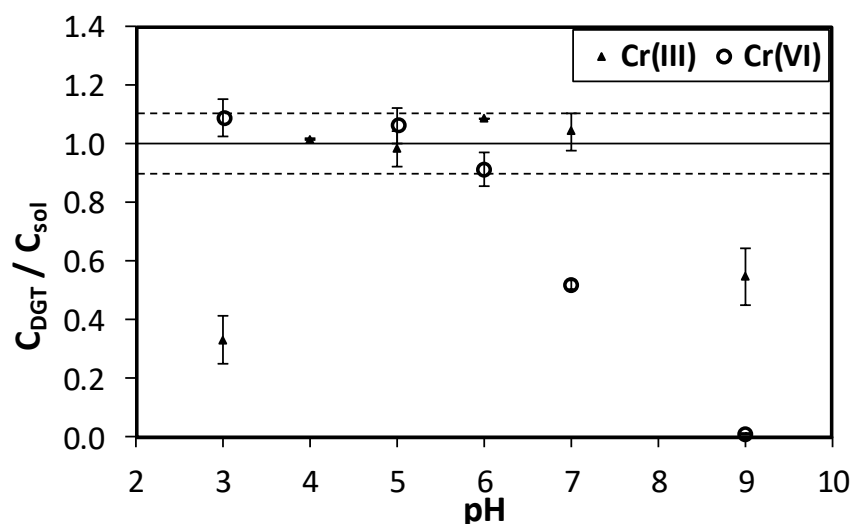


Figure V.5: Effect of pH on the ratio C_{DGT} to dissolved Cr(III) or Cr(VI) concentration (C_{sol}). Dotted lines indicate the 10 % accuracy zone.

The influence of ionic strength on the accuracy of Cr(III) and Cr(VI) quantification is shown on Figure V.6. Except for $I=10^{-3}$ M, C_{DGT} agrees well (<10 %) with the concentration of Cr(III) in solutions. For $I=10^{-3}$ M, the Cr(III) slight overestimation (15 %) can be caused by an alteration of its diffusion coefficient, as already observed for other cations at low ionic strength [94,154]. Cr(VI) concentration determination is found to be accurate (<10 %) in solutions with ionic strength ranging from 10^{-3} to 5×10^{-2} M and starts to be altered above. This is probably due to a significant sorption competition of NO_3^- ions with Cr(VI), which is mainly in the $HCrO_4^-$ form. This is in agreement with Pan *et al.* [129] who observed the same inhibition of Cr(VI) adsorption on N-Methyl-D-glucamine gel at ionic strength higher than 5×10^{-2} M. Therefore, an accurate simultaneous quantification of Cr(III) and Cr(VI) is possible for $I \leq 5 \times 10^{-2}$ M.

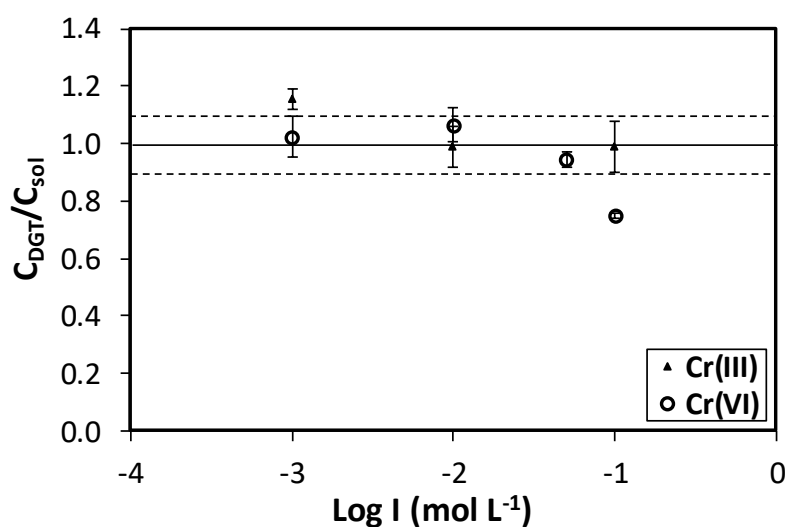


Figure V.6: Effect of ionic strength on the ratio C_{DGT} / C_{sol} . Dotted lines indicate the 10 % accuracy zone.

Because the sulfate ion is commonly found in natural waters and is an analogous to the chromate ion, it might interfere in the determination of Cr(VI) concentration. Cr(VI) concentration determination is shown to be accurate ($\leq 10\%$) in the presence of sulfate concentrations up to 10^{-3} M (Figure V.7). For higher sulfate concentrations, Cr(VI) is underestimated, up to 30 % in the presence of 10^{-2} M sulfate. This phenomenon is likely caused by a competition between Cr(VI) and SO_4^{2-} for binding on Zr gels. Nevertheless, the Zr binding gel shows good selectivity for Cr(VI), since sulfate interference appears only for a sulfate to Cr(VI) molar ratio higher than 1000.

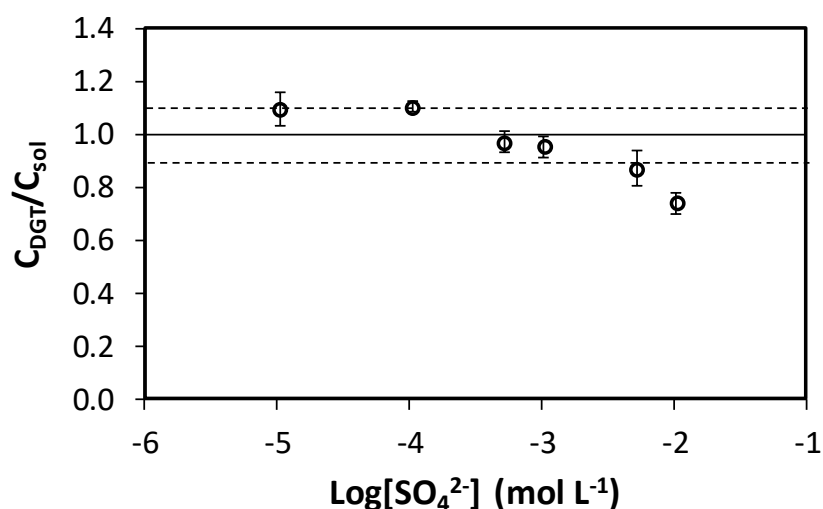


Figure V.7: Effect of sulfate concentration on the ratio $C_{\text{DGT}} / C_{\text{sol}}$ for Cr(VI). Dotted lines indicate the 10 % accuracy zone.

3.8 Application to natural water

Figure V.8 displays the results of Cr(III) and Cr(VI) quantification in spiked natural water. Cr(VI) labile concentration determined with Zr-DGT is found to match ($\leq 10\%$) dissolved Cr(VI) concentration, validating Cr(VI) quantification with selective elution. For a Cr(III)/Cr(VI) ratio of 50/1, the slight Cr(III) elution leads to a 10 %-overestimation of Cr(VI). This result confirms the previous conclusion of selective elution performance, ensuring 10 % accuracy for a Cr(III)/Cr(VI) concentration ratio of around 40. Cr(III) labile concentration determined with Zr-DGT is found, however, to be lower than Cr(III) dissolved concentration (20 % and 41 % lower for 1/1 and 50/1 ratios, respectively). Since the same trend is observed for Chelex-DGT, this discrepancy between C_{DGT} and dissolved Cr(III) cannot be caused by any failure of the Zr binding gels or the elution selectivity, but rather to an evolution of the concentration of labile Cr(III) in the solution. Conversion of Cr(III) into Cr(VI) is very unlikely, since Cr(VI) is accurately quantified. Thus, it is hypothesized that, in the studied water, Cr(III) forms DGT-inert species such as complexes and/or colloids, leading to a labile Cr(III)

concentration lower than the dissolved Cr(III) concentration. For all these reasons, it is assumed that labile Cr(III) quantification by Zr DGT is not biased.

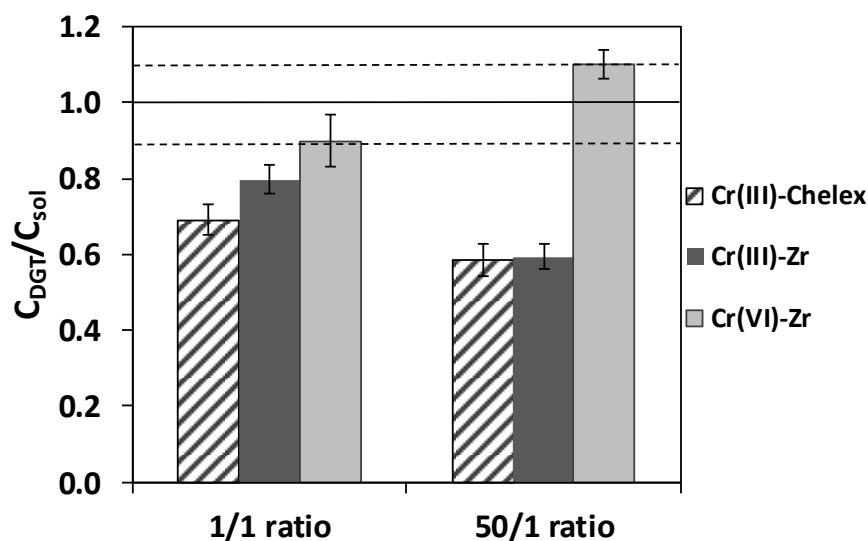


Figure V.8: C_{DGT} to dissolved Cr(III) or Cr(VI) concentration (C_{sol}) ratios obtained with Zr-DGT and Chelex-DGT exposed in natural water spiked with two different Cr(III)/Cr(VI) ratios. Dotted lines indicate the 10 % accuracy zone.

This example shows that accurate application of this method is possible in natural water. The expected environmental application domain of the method is further discussed in next section.

3.9 Expected environmental application domain of the method

The procedure allows an accurate quantification (<10 %) of both Cr(III) and Cr(VI) for pH ranging from 4 to 6 (Figure V.5), with ionic strength up to 0.05 M (Figure V.6) and sulfate concentration up to 10^{-3} M (~100 mg L⁻¹) (Figure V.7). If medium composition differs from these values, discrimination between Cr(III) and Cr(VI) is still possible but their quantification is not accurate, thus only qualitative interpretation is possible. Detection of Cr(VI) was shown to be impossible at pH 9 because it was not retained on the Zr-binding gel.

These data allow defining the environmental application domain expected from the Zr-DGT combined with NaOH selective elution (Figure V.9). The ionic strength effect will be discussed indirectly through the electrical conductivity, which allows more relevant classification of waters (0.05 M NaNO₃ corresponds to 6 mS cm⁻¹). Applications can be expected in continental waters, which usually display conductivities lower than 1 mS cm⁻¹ and sulfate concentrations below 100 mg L⁻¹. For waters found on crystalline substrate, with pH usually below 7.5, accurate assessment should be possible for pH up to 6 as demonstrated in this study (Figure V.8); otherwise, qualitative assessment can at least be expected. In waters found on sedimentary substrate, only qualitative assessment of Cr

speciation can be expected because their $\text{pH} \geq 7.5$. pH of waters impacted by Acid Mine Drainage (AMD) is usually low (1 to 7) and sulfate content can vary from a few mg L^{-1} to a few g L^{-1} [155]. The proposed methodology should therefore allow from qualitative to accurate assessment of chromium speciation in AMD receiving waters. Finally, this binding phase does not appear suitable for applications in seawaters because of their high pH and high ionic strength.

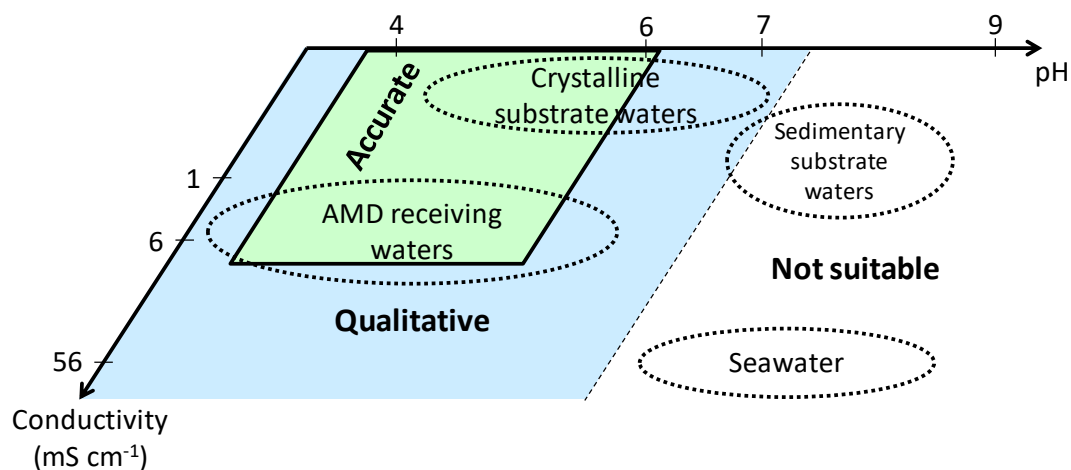


Figure V.9: Conceptual scheme of the environmental application domain expected from Zr-DGT combined with selective elution for chromium speciation.

4 Conclusions

The selected zirconium binding phase is able to bind efficiently both Cr(III) and Cr(VI). The optimized elution step by NaOH results in a quantitative and selective recovery of Cr(VI). Thus, the developed methodology allows an individual determination of Cr(III) and Cr(VI) with a single DGT device, which have never been reported in the literature yet.

According to the limit of quantification of the procedure, trace levels of chromium can be monitored (0.03 and $1 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cr(VI) and Cr(III) respectively, for a one-week deployment at 20°C). The Zr binding gel effective capacity ($\sim 25 \mu\text{g}$) should be suitable for long term deployments (*i.e.* several weeks). The robustness of the current device appears mainly limited to a narrow pH range. Providing that this range is respected, accurate quantification was obtained with a natural freshwater at low and high spiking levels, thus validating the applicability of this easy procedure for chromium speciation analysis. Future works should then focus on the improvement of the binding phase in order to reduce its sensitivity to pH and thus to broaden the environmental application domain of the method.

V.3. Conclusion intermédiaire

La méthode développée ici pour la détermination de la spéciation du Cr par la technique DGT s'est avérée performante mais avec une robustesse limitée. En effet, une étape cruciale d'élution permet de séparer le Cr(III) du Cr(VI) de manière sélective. Une bonne quantification (moins de 10 % d'erreur) des deux états d'oxydation a pu être obtenue sur une gamme de force ionique et de concentration en ion sulfate couvrant la plupart des conditions environnementales, mais sur une gamme de pH plus restreinte. En effet, la quantification simultanée du Cr(III) et du Cr(VI) n'est garantie que pour des pH compris entre 4 et 6 et la méthode n'est donc pas applicable à toute eau environnementale, dont le pH peut aller jusqu'à 9. Elle a cependant été validée sur une eau naturelle de rivière de pH environ 5. La gamme de pH ici établie doit toutefois être confirmée. En effet, dans la solution à pH 9 le Cr(III) n'est pas quantifié, ce qui pourrait être inhérent à sa spéciation (il est majoritairement présent sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à ce pH) mais également dû à des interférences causées par l'utilisation d'une espèce tampon pour fixer le pH des solutions. De plus, l'utilisation d'une même phase d'oxyde de zirconium dans une étude plus récente a depuis permis une quantification correcte du Cr(VI) pour un pH jusqu'à 8,43 [28] ce qui n'est pas en accord avec nos résultats.

La stratégie développée ici pour l'analyse de la spéciation du Cr est inédite puisqu'elle repose sur une séparation du Cr(III) et du Cr(VI) ultérieurement à l'échantillonnage, contrairement aux autres méthodes proposées. *A priori* des réactions d'oxydoréduction pourraient donc avoir lieu au sein du dispositif DGT entre l'échantillonnage et l'élution du gel récepteur, mais nos résultats montrent qu'un stockage jusqu'à 21 jours au réfrigérateur est possible sans modification de la spéciation redox du Cr. Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle est valide sur une gamme de pH relativement restreinte tandis que d'autres méthodes se sont montrées plus robustes, notamment pour la quantification du Cr(VI) (3-12 [128] ou 3-10 [129] contre 3-6 dans cette étude). La quantification du Cr(III) par un dispositif à base de Chelex s'est montrée robuste pour un pH entre 3 et 5 mais n'a pas été testée au-delà de 5. De plus, l'analyse du Cr(III) étant faite à l'issue d'une étape de minéralisation nécessitant une dilution relativement importante, la limite de quantification déterminée pour cette méthode pour le Cr(III) est plus élevée qu'avec l'utilisation d'un échantillonneur à base de Chelex. Toutefois, cette méthode possède l'avantage de pouvoir quantifier les deux états d'oxydation du Cr en n'utilisant qu'un seul type de dispositif DGT, quand les autres méthodes en utiliseraient deux. Cette particularité sera d'autant plus intéressante par exemple pour le suivi régulier de la qualité d'une eau nécessitant le déploiement d'un grand nombre d'échantillonneurs. Le gain apporté par cette méthode est alors important puisqu'elle permet de diviser par deux le nombre

d'échantillonneurs, par rapport aux autres méthodes. Pour une application plus ponctuelle nécessitant peu d'échantillonneurs on pourra préférer une autre méthode en utilisant deux fois plus de dispositifs DGT, ce qui pourra permettre une utilisation à des pH inaccessibles par cette méthode ou encore d'abaisser la limite de détection pour le Cr(III).

Plusieurs études sur la détermination de la spéciation du Cr par la technique DGT ont été publiées suite à la préparation de ces travaux [130,132], ce qui montre bien l'intérêt croissant qui est porté à la technique DGT dans son application à l'analyse de la spéciation. Des améliorations de la méthode proposée dans ce chapitre sont encore à développer afin de permettre notamment une gamme de pH des eaux échantillonnées plus étendue. Un gel récepteur mixte à base d'oxyde de zirconium et de Chelex a récemment été étudié pour l'échantillonnage de plusieurs cations et oxyanions dont le Cr(VI) [42]. Un tel dispositif pourrait être testé en présence de Cr(III) et Cr(VI) pour l'analyse de la spéciation du Cr et pourrait permettre d'étendre la gamme de pH utilisable en améliorant la quantification du Cr(III) à pH acide jusqu'à 3.





Conclusion et discussion

Depuis son développement, la technique DGT s'est rapidement révélée comme un outil puissant pour l'évaluation de la pollution en éléments traces dans de nombreux milieux, dont les eaux naturelles. Elle possède de nombreux atouts qui en font une méthode complémentaire aux techniques de quantification traditionnelles reposant principalement sur des échantillonnages ponctuels. Cependant, la technique DGT comporte également des limites. En effet, la formule couramment utilisée pour la détermination de C_{DGT} (la concentration en espèce DGT-labile) repose sur un modèle avec plusieurs hypothèses et approximations. De plus, les milieux aquatiques à échantillonner sont souvent complexes et peuvent influencer les mesures. Aussi, une utilisation pertinente de la technique DGT doit reposer sur une bonne connaissance du milieu à échantillonner, des mécanismes mis en jeu lors de l'échantillonnage ainsi que du traitement en laboratoire des échantillons. La Figure 10 présente plusieurs questions qui doivent être posées et les précautions qui doivent être prises tout au long du processus d'utilisation de la technique DGT. Ces questions doivent d'abord permettre d'identifier en amont d'une mesure DGT si celle-ci est *a priori* adaptée à l'application visée, puis d'obtenir un résultat juste, et enfin que ce résultat soit le plus précis possible. L'interprétation du résultat est également complexe lorsqu'il s'agit de comprendre ce que représente la valeur de C_{DGT} et d'y associer une incertitude adaptée, gage de fiabilité. La concentration C_{DGT} renvoyée par la méthode peut facilement être interprétée comme étant la concentration moyenne en espèces labiles sur la durée d'exposition des échantillonneurs, avec une incertitude typique de 10 % [98]. Cependant, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse montrent que ce n'est pas toujours le cas et que certains facteurs peuvent influencer la mesure DGT, ou ajouter de l'incertitude à C_{DGT} . En effet, les résultats obtenus montrent que le choix du protocole d'élution et du facteur d'élution à utiliser peut avoir une grande influence sur la justesse et la précision de la quantification par la méthode DGT. Par ailleurs, l'encrassement des dispositifs DGT en milieu naturel peut influencer l'accumulation de certains éléments traces et augmenter considérablement l'incertitude sur C_{DGT} . Enfin, des améliorations peuvent être proposées pour tenir compte de la spéciation rédox des éléments traces, comme cela a été fait pour le Cr dans ces travaux, afin de mieux apprécier la toxicité apportée par ces éléments. Les conclusions de ces travaux ont des implications dans les différentes étapes de la technique DGT représentées sur la Figure 10.



(A) PRÉPARATION

Éléments traces ciblés (cations, oxyanions, neutres)

→ Choix de la phase réceptrice adaptée

Si besoin de fractionnement (complexes inorganiques/organique)

→ Utilisation de gels diffusifs APA et restrictifs

Si besoin de spéciation rédox

→ Choix de la phase réceptrice adaptée

Composition du milieu (I, pH, [espèces compétitrices])

→ Vérification des conditions de validité de la méthode choisie

(C) RÉCUPÉRATION

Recherche d'efficacité

→ Détermination des conditions optimales d'éluion et détermination expérimentale de f_e

Recherche de précision

→ Détermination expérimentale de f_e

Recherche de praticabilité

→ Éluion dans des conditions standards et utilisation d'un f_e de référence (cations uniquement)

Spéciation rédox du Cr

→ Protocole de récupération sélective

(E) INTERPRÉTATION

$$C_{DGT} = ? \pm ?$$

Utilisation d'un f_e expérimental ou de référence

→ Incertitude ≤ 5 ou 10 % sur f_e

Encrassement visible

→ Forte incertitude à associer à C_{DGT} obtenue pour les cations voire non validation de la valeur

(B) DÉPLOIEMENT

Zone peu agitée

→ Déploiement de DGT

supplémentaires pour mesure de l'épaisseur de la couche limite de diffusion (CLD)

Quantification de cations dans une eau eutrophe et/ou riche en MES

→ Réduire la durée d'exposition (< 1 semaine)

Quantification de cations dans une eau claire et oligotrophe

Recherche nécessaire pour définir un niveau seuil d'encrassement acceptable

Quantification d'oxyanions

→ Pas de restriction sur la durée vis-à-vis de l'encrassement

(D) CALCUL C_{DGT}

Si CLD non négligeable, ou détermination du fractionnement

→ Utilisation de la formule adaptée

Stratégie d'éluion

→ Utilisation de f_e

Recherche de justesse et précision

→ Détermination de D dans des conditions d'utilisation similaires aux conditions d'exposition et correction à la température d'exposition

Encrassement visible

Recherche nécessaire pour établir un modèle de correction mathématique

Figure 10 : Exemple de précautions à prendre aux différentes étapes de la méthode



Implications des travaux

Un travail a été mené sur l'élution de 8 cations divalents et trivalents (Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II) et Zn(II)) de gels récepteurs à base de Chelex. L'influence de la modification des conditions d'élution (charge du gel, concentration et volume d'éluant, durée d'élution, granulométrie de la Chelex) a été évaluée pour la première fois au travers de la mesure du facteur d'élution pour chaque élément. Ces travaux apportent des données nouvelles sur les cations divalents mais aussi sur les trivalents qui n'ont jamais été étudiés auparavant vis-à-vis de la problématique de l'élution. Les résultats n'ont pas montré de comportement propre aux trivalents (Al(III) et Cr(III)) mais un comportement différent du Cr(III) par rapport aux autres cations, puisque celui-ci est élué moins efficacement et est plus sensible aux variations de conditions d'élution. Les résultats ont montré que des conditions d'élution optimales peuvent être définies pour chaque élément trace afin d'augmenter l'efficacité de leur élution, et donc la sensibilité de leur quantification par la méthode DGT. Pour le calcul de la masse accumulée dans un gel récepteur, un facteur d'élution standard peut être utilisé sans apporter plus de 10 % d'erreur, à condition que la durée d'élution, le volume et la concentration de l'éluant soient compris dans des gammes qui ont été déterminées dans cette étude. Sur la base des résultats de ces travaux et ceux trouvés dans la littérature, l'utilisation d'une valeur standard de 0,8 pour le Cr(III) et de 0,85 pour les 7 autres cations a alors été proposée tandis qu'une valeur de 0,8 était précédemment couramment utilisée, car préconisée par les inventeurs de la technique DGT [13]. Cependant, une compilation des valeurs trouvées dans la littérature pour des conditions similaires montre une reproductibilité modérée du facteur d'élution, avec des RSD de 10 % en moyenne pour les différents éléments traces étudiés. Aussi, pour obtenir une quantification plus fiable (incertitude inférieure à 5 %), ou si les conditions d'élution sortent des gammes définies, le facteur d'élution devra être déterminé expérimentalement dans les conditions d'élution appliquées. Ainsi, on voit que deux stratégies peuvent être mises en place suivant les besoins, avec des implications lors de 3 étapes présentées par la Figure 10 : la récupération (C) avec le choix des conditions d'élution, le calcul de C_{DGT} (D) avec le choix du facteur d'élution adapté, et l'interprétation du résultat (E) en considérant l'incertitude sur le facteur d'élution. Une étude nécessitant une grande précision ou des conditions d'élution optimisées doit passer par la détermination expérimentale préalable de facteurs d'élution. Par contre, une étude acceptant une incertitude plus élevée, comme cela peut être le cas dans un réseau de mesures, peut se baser sur des facteurs d'élution standards, ce qui permet de réduire les manipulations à réaliser en laboratoire et de pouvoir transférer la technique vers des laboratoires de routine de contrôle de la qualité des eaux.

L'influence de l'encrassement des filtres en polycarbonate sur la quantification de 4 cations (Cd(II), Cu(II), Ni(II) et Pb(II)) et 4 oxyanions (As(V), Cr(VI), Sb(V) et Se(VI)) a été étudiée dans ces travaux au travers de la mesure de coefficients de diffusion effectifs, déterminés en utilisant des filtres préalablement encrassés en milieu aquatique naturel. Cette étude a montré que l'encrassement présent sur les filtres après une exposition de dispositifs DGT dans le milieu naturel n'agit pas nécessairement comme une barrière physique tel un colmatage des pores, mais qu'il existe des réactions de sorption de certains éléments traces sur des constituants du dépôt. Cette sorption, plus ou moins importante suivant les éléments traces, est corrélée à une altération de l'accumulation de ces éléments dans les échantillonneurs DGT et peut donc impacter, parfois sévèrement, leur quantification. Ce travail a montré que certains éléments traces sont plus sensibles que d'autres à la présence d'encrassement : si les oxyanions et le Ni(II) n'ont pas été influencés dans les conditions testées (pH < 6), le Cd(II), le Cu(II) et le Pb(II) ont été respectivement peu, modérément et fortement influencés. Les conclusions de ce travail permettent alors de dégager des recommandations pour le déploiement des échantillonneurs (Figure 10 - B), ainsi que pour l'interprétation des résultats qui en découlent (E). La durée d'exposition de dispositifs DGT doit être adaptée selon la nature du milieu aquatique échantillonné et les éléments traces ciblés. Une courte durée, de l'ordre d'une semaine ou moins, doit être privilégiée pour la quantification des cations tels que le Cd(II), le Cu(II), le Ni(II) et le Pb(II) dans des eaux dont la nature laisse suspecter un développement d'encrassement potentiel important. Même si cette étude ne permet pas d'identifier des typologies de rivière « à risque », on peut suspecter des eaux eutrophes favorisant le développement de biofilm et/ou avec une concentration importante, lors de crues par exemple, en matières en suspension pouvant adhérer à la membrane. Pour des eaux mésotrophes, on pourra également privilégier des déploiements d'une semaine plutôt que deux pour limiter un encrassement possible des membranes. En revanche, aucune adaptation de la durée d'exposition ne semble nécessaire pour la quantification des oxyanions As(V), Cr(VI), Sb(V) et Se(VI). Une altération de l'accumulation de As(V) n'est pas à exclure au vu de sa légère sorption sur l'encrassement constatée. Ce travail a montré que la présence d'encrassement pouvait fausser la concentration mesurée C_{DGT} , dans le pire des cas rencontré ici, de 46 à 96 % pour le Pb(II), l'élément trace le plus influencé. Ainsi, une différence observée entre C_{DGT} et $C_{ponctuel}$ (concentration déterminée à l'issue de prélèvements ponctuels) ne doit pas être nécessairement expliquée par la présence de complexes non labiles (et donc une différence entre la fraction dissoute et la fraction labile) car elle pourrait également traduire la présence d'encrassement des filtres qui fausserait la mesure de la concentration obtenue par la DGT.

Les résultats obtenus par la technique DGT sont usuellement donnés avec une incertitude de l'ordre de 10 %, mais ces travaux ont montré que celle-ci elle peut être beaucoup plus importante dans le cas de la quantification d'éléments traces cationiques dans un environnement favorisant l'encrassement des échantillonneurs. Dans certains cas, les valeurs obtenues peuvent même être jugées non fiables comme cela a été montré ici pour la quantification du Pb(II). Aussi, pour une interprétation la plus fiable possible des valeurs obtenues par la technique DGT, il est nécessaire de les confronter à d'autres informations telles que la présence d'encrassement sur les filtres, observable à l'œil nu, voire d'analyses, par exemple du carbone organique (mesure du COD suite à une extraction de la matière organique) et des phases minérales (quantification de Al, Fe et Mn après une minéralisation). Si un dépôt est néanmoins observé sur les filtres à l'issue d'un déploiement, il doit être pris en compte lors de l'interprétation de C_{DGT} , afin de valider ou non la mesure ou de lui donner un niveau de confiance.

L'utilisation d'un gel à base de zirconium a été optimisée pour la quantification du Cr(III) et du Cr(VI), deux formes de cet élément que l'on peut trouver en milieu naturel. Cette méthode permet d'améliorer l'évaluation de la toxicité d'une eau par rapport à la simple quantification du Cr soluble total couramment réalisée. En effet, la toxicité dépend fortement du degré d'oxydation et nécessite, dans le cas du Cr, de pouvoir quantifier non seulement le Cr total (+III et VI), mais également le Cr(VI) qui est le plus toxique. La méthode développée ici permet alors de quantifier simultanément les deux états d'oxydation du Cr en utilisant un unique dispositif DGT, grâce à la mise au point d'un protocole de récupération sélective et quantitative du Cr(III) et du Cr(VI). Cette méthode s'est montrée robuste pour une large gamme de force ionique (inférieure à $5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, correspondant à une conductivité électrique de 6,1 mS.cm⁻¹ pour une solution de NaNO₃) et de concentration en sulfate (inférieure à 1000 fois celle en Cr(VI)) mais sur une gamme de pH relativement restreinte (entre 4 et 6). Le domaine d'utilisation ainsi défini permet de cibler des milieux pour lesquels cette méthode est adaptée, comme par exemple certaines eaux développées sur substrat rocheux cristallin ou des eaux de rejets acides miniers. Ainsi, en vue d'un déploiement en milieu naturel pour une quantification du Cr(III) et du Cr(VI), les caractéristiques de l'eau devront être connues et respecter le domaine de validité de la méthode. Dans le cadre de la surveillance de la qualité d'une eau, il faudra se baser sur des données déjà connues telles que le pH, la conductivité électrique et la concentration en sulfates pour décider de la pertinence d'un déploiement d'échantillonneurs DGT pour la spéciation du Cr (Figure 10 - A).

Suites à envisager à ce travail

Ces travaux apportent ainsi une meilleure connaissance de la technique DGT et donc une fiabilisation de l'outil par l'identification des précautions à prendre à différentes étapes de la méthode. Cependant, cette étude comporte certaines limites et plusieurs aspects méritent d'être approfondis.

Les travaux sur l'éluotion ont été réalisés ici pour les gels récepteurs Chelex sur 8 cations. La même démarche reste à appliquer sur davantage de cations fixés par la Chelex, mais aussi pour les autres types de gels récepteurs utilisés (par exemple ferrihydrite, oxyde de titane ou zirconium), permettant notamment l'échantillonnage des oxyanions, afin d'en fiabiliser l'utilisation.

Le travail fait ici sur l'influence de l'encrassement des dispositifs DGT a mis en évidence l'importance de la prise en compte du phénomène, confirmant les travaux de Uher *et al.* [12] menés en parallèle, mais il n'a concerné que certaines conditions (8 éléments traces testés, 4 eaux étudiées, expériences en laboratoire faites à pH inférieur à 6). Il serait intéressant de continuer ces travaux en élargissant ces conditions à davantage d'eaux de caractéristiques différentes afin de pouvoir identifier des types d'eaux à risque pour la problématique de l'encrassement. Les déterminations de coefficients de diffusion effectifs doivent aussi être réalisées à des pH supérieurs à 6, susceptibles de favoriser la sorption des cations sur l'encrassement, notamment du Ni(II) pourtant influencé de façon négligeable dans cette étude. Un degré d'encrassement limite au-delà duquel il faut s'attendre à une influence sur la quantification doit être déterminé. Les 4 eaux utilisées ici pour le développement de l'encrassement ont été choisies car elles présentaient des caractéristiques différentes. Un des objectifs était alors d'obtenir des dépôts de compositions très différentes afin d'identifier des constituants potentiellement capables d'influencer majoritairement l'accumulation des éléments traces. Cela n'a pas été possible car les dépôts obtenus comportaient des ratios très proches des différents constituants et ne se distinguaient que par leur quantité. Afin d'identifier les composants du dépôt influençant la mesure DGT, les filtres pourraient être artificiellement encrassés en laboratoire (contrairement à *in situ* dans ces travaux) avec un seul constituant à la fois (en y cultivant des algues unicellulaires ou des bactéries, ou en y déposant des phases minérales connues pour être très réactives comme les oxydes de Fe, Mn ou Al). À terme, des corrections

mathématiques de C_{DGT} pourraient être envisagées lors de l'interprétation des résultats en prenant en compte la contribution de chaque constituant retrouvé dans les dépôts.

Un autre type d'approche pourrait être aussi envisagé pour évaluer l'influence de l'encrassement. En effet, la démarche entreprise ici ne permet pas de reproduire exactement la réalité puisque, dans les expériences de détermination du coefficient de diffusion effectif, le filtre est déjà encrassé dès le début de l'exposition. Les éléments traces doivent alors se mettre en équilibre avec ce dépôt avant de diffuser dans l'échantillonneur. Lors d'une exposition en milieu naturel, l'encrassement se développe progressivement, toujours en équilibre avec les éléments traces présents dans l'eau. Pour recréer cette situation, l'influence de l'encrassement peut être étudiée au travers de déploiements d'échantillonneurs DGT *in situ*, bien que cela implique que les conditions ne peuvent pas être contrôlées comme en laboratoire.

Le problème doit également être traité de manière préventive en s'intéressant aux mécanismes de formation des dépôts (c'est-à-dire le développement de biofilm et la fixation des particules minérales) afin de proposer des solutions pour empêcher ou limiter ces phénomènes. Des dispositifs tels que des cages ou des grilles autour des échantillonneurs DGT pourraient être testés par exemple pour limiter le dépôt de particules sur les filtres. En effet, lorsque des échantillonneurs DGT ont été déployés en rivière dans des dispositifs développés par le GRESE, l'encrassement a semblé se développer davantage sur ces dispositifs, tandis que les filtres semblaient plus préservés (photos en Annexe 2). Il faudra néanmoins rester vigilant à ce que de tels dispositifs n'augmentent pas l'épaisseur de la couche limite de diffusion de manière significative à la surface des filtres, afin d'éviter des déploiements d'échantillonneurs supplémentaires que nécessiterait sa mesure. Des traitements des filtres avec des biocides métalliques ont été envisagés [83], mais il serait intéressant de développer des nouveaux filtres empêchant l'encrassement, sans introduction d'espèces métalliques.

La méthode développée pour quantifier le Cr(III) et le Cr(VI) à l'aide d'un unique échantillonneur DGT propose une étape de minéralisation acide des gels récepteurs pour récupérer le Cr(III). Cette manipulation nécessite un équipement adapté et l'utilisation d'acides forts concentrés. Aussi, elle est moins facile à mettre en œuvre qu'une élution. Des tests ont été réalisés afin de mettre en place une élution par HNO_3 à la place de la minéralisation. Son efficacité ($f_e = 65\%$) et sa répétabilité ($\text{RSD} = 13\%$, $n = 23$) pourraient être acceptables pour une utilisation en réseau de mesure, cependant, elles ont été jugées insuffisantes pour les besoins de l'étude et l'élution du Cr(III) a été abandonnée au profit de

la minéralisation. Néanmoins, cette idée mériterait davantage de tests afin d'établir un protocole permettant une récupération plus efficace et répétable. En effet, dans l'optique d'une utilisation de la méthode pour des études de routine, une élution serait beaucoup plus facile à mettre en œuvre, limitant ainsi les coûts. Elle pourrait également permettre d'abaisser la limite de quantification du Cr(III).

La méthode développée pour la quantification simultanée du Cr(III) et du Cr(VI) s'est avérée robuste sur une gamme de pH allant de 4 à 6, ce qui est trop restreint pour concerner toutes les eaux naturelles, dont le pH peut être plus élevé. Pourtant, dans une étude plus récente, le Cr(VI) a pu être quantifié de manière satisfaisante dans des solutions jusqu'à un pH de 8,43 [28]. La gamme de pH définie dans notre étude mérite alors d'être confirmée. En effet, les tests de robustesse à pH supérieurs à 6 nécessitaient l'utilisation d'un tampon (MOPS) pour maintenir les solutions de Cr(III) et Cr(VI) au pH voulu tout au long de l'exposition des échantillonneurs et celui-ci aura pu fausser les mesures. De plus, la précipitation de Cr(OH)₃ à ces pH imposait de réaliser les manipulations à très faible concentration et donc sur des longues durées. Des micro ajouts d'acides ou de bases fortes via un dispositif de mesure et de correction de pH automatique pourraient être utilisés pour maintenir les solutions aux pH voulus, comme alternative au recours à une solution tamponnée.

Enfin, d'autres phases réceptrices pourraient être testées afin de cibler une gamme de pH plus étendue de manière à pouvoir être utilisées sur toutes les eaux naturelles, dont le pH peut monter jusqu'à 8,5, voire plus lors de phénomènes d'eutrophisation. Une phase mixte de Chelex et d'oxyde de zirconium a été récemment utilisée pour l'échantillonnage simultané de cations divalents (Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II)) et d'oxyanions (As(III) et As(V), Cr(VI), P(V), Mo(VI), Sb(V), Se(VI), V(V) et W(VI)) [42]. Cette phase mixte reste à expérimenter pour l'analyse de la spéciation rédox du Cr avec la mise en place d'une récupération sélective et quantitative du Cr(III) et du Cr(VI).

Perspectives

La technique DGT possède des avantages indéniables. En complément d'un échantillonnage ponctuel, elle apporte une réelle plus-value dans l'évaluation de la toxicité des milieux naturels. En effet, elle permet non seulement de quantifier des faibles concentrations en éléments traces, qui peuvent être nocifs à petite dose, mais elle a également la particularité de n'échantillonner qu'une partie de la fraction dissoute, partie la plus susceptible d'être assimilée par les organismes vivants, et donc d'être toxique. Pour ces raisons, et parce qu'il s'agit d'un outil relativement facile à utiliser et d'un coût abordable

(environ 15 € par dispositif), on a tout intérêt à l'utiliser dans des réseaux de mesure dans un cadre réglementaire. Cependant, on a vu que la technique comporte aussi des limites dans le sens où des mécanismes complexes sont impliqués dans son fonctionnement, et de nombreux facteurs peuvent venir influencer ou perturber la quantification des éléments traces, que ce soit pendant l'exposition des échantillonneurs, pendant la récupération des analytes, ou dans l'interprétation des résultats. Afin que la technique puisse être utilisée de manière fiable dans un contexte réglementaire, il est nécessaire d'en avoir la meilleure compréhension possible. Ces travaux ont permis de tirer des conclusions qui contribuent à fiabiliser la méthode en apportant des éléments de réponse à certaines problématiques qui n'étaient peu ou pas abordées. De plus, si les cations divalents ont été auparavant principalement étudiés, ces travaux ont aussi concerné des cations trivalents, des oxyanions et la spéciation rédox du Cr. On s'intéresse de plus en plus à ces types d'éléments pour lesquels il faudra acquérir plus de connaissances à l'avenir. La quantification de Hg n'a pas été traitée dans ces travaux, mais il s'agit d'un élément particulièrement toxique qui a été classifié comme substance dangereuse prioritaire dans la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), et pour lequel des méthodes DGT spécifiques sont développées [156,157].

Ainsi, si la technique DGT semble avoir un avenir prometteur, il faut continuer à l'étudier afin de la rendre la plus fiable possible en vue de pouvoir l'utiliser pour des contrôles réglementaires, comme dans le cadre de l'application de la DCE. Afin d'être utilisée à grande échelle dans des réseaux de mesures, il faudra aboutir à une uniformisation des pratiques, ce qui permettrait de comparer les mesures faites par différents opérateurs et de simplifier son utilisation par des laboratoires de routine et donc de diminuer les risques d'erreur. Cette standardisation est déjà entamée avec l'utilisation du support piston unique, breveté par DGT Research® Ltd, qui a été largement adopté par la communauté scientifique, même si quelques tentatives de modification de ce support ont été faites. Plusieurs textes relatifs à la DCE préconisent l'utilisation de la technique DGT, et de l'échantillonnage passif en général, comme méthode complémentaire à l'échantillonnage ponctuel [158,159]. Pourtant, il n'existe pas de normalisation précise concernant l'échantillonnage passif. Plusieurs guides et protocoles d'utilisation existent et une norme anglaise (PAS 61 [160]) puis une norme européenne (ISO 5667-23:2011 [161]) ont également vu le jour mais il s'agit de guides assez généraux [158]. Pour aller plus loin, des méthodes complètes devraient être intégrées dans des textes de loi pour l'application de la DCE au niveau national, comme c'est déjà le cas pour les méthodes actuelles au travers de différents arrêtés. Pour cela, des méthodes normées complètes doivent d'abord être établies et adaptées à la quantification de chaque élément trace, ainsi qu'aux types d'eau à échantillonner, comme cela a déjà été fait pour les méthodes classiques reposant sur un échantillonnage ponctuel. Pour définir ces méthodes

normées il faudra continuer à travailler à mettre en place des méthodes fiables pour chaque élément, notamment ceux qui sont toxiques et concernés par les réglementations (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn dans la DCE). Si les pratiques sont aujourd'hui relativement uniformes dans la communauté scientifique quant à la fabrication des gels diffusifs et des gels récepteurs de Chelex, elles le sont moins pour d'autres types de gels récepteurs encore en développement. Concernant la récupération des analytes, on a montré que dans le cas de la Chelex, si des conditions d'élution standards se dégagent, une variabilité de conditions est tout de même rencontrée dans la littérature scientifique. Il faudra donc définir un protocole standard et des facteurs d'élution standards adaptés à ces conditions. Ces valeurs standards pourront être définies pour chaque élément trace pour plus de précision, et pourront également prendre différentes valeurs suivant la charge du gel récepteur en élément cible, si elles en dépendent, comme on l'a vu ici pour le Cr(III) et le Zn(II). Des valeurs de coefficients de diffusion standards devront également être redéfinies et la communauté scientifique devra trancher entre les deux méthodes de détermination (par l'utilisation d'une cellule de diffusion ou par l'exposition de DGT, méthode qui semble se dégager comme étant la plus juste). Dans un contexte d'application de la technique DGT à large échelle dans des réseaux de mesure et par des opérateurs non spécialistes, l'utilisation de valeurs standards pour le facteur d'élution et le coefficient de diffusion permettra ainsi de réduire les erreurs potentielles et de comparer des résultats entre eux.

Aujourd'hui, le fait que la technique DGT n'échantillonne pas la fraction totale dissoute est vu comme un frein à son utilisation dans le cadre de l'application de la DCE. En effet, la concentration C_{DGT} obtenue ne peut pas être directement comparée aux NQE déjà établies. Pourtant, il existe un lien entre la fraction DGT-labile et la fraction biodisponible. Les concentrations obtenues par la technique DGT sont donc plus faciles à interpréter en termes de toxicité que des mesures de fractions dissoutes. Plutôt que de vouloir comparer C_{DGT} aux NQE existantes, il faudrait déterminer de manière plus précise le lien entre la fraction DGT-labile et la toxicité afin d'établir des nouvelles NQE auxquelles comparer les valeurs de C_{DGT} .



Références bibliographiques

- [1] H.-S. Chon, D.-G. Ohandja, N. Voulvoulis, Implementation of E.U. Water Framework Directive: source assessment of metallic substances at catchment levels, *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 36–47. doi:10.1039/B907851G.
- [2] Directive n° 2000/60/CE du 23/10/00 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, (2000).
- [3] W. Davison, H. Zhang, In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels, *Nature*. 367 (1994) 546–548. doi:10.1038/367546a0.
- [4] H. Zhang, W. Davison, Use of diffusive gradients in thin-films for studies of chemical speciation and bioavailability, *Environ. Chem.* 12 (2015) 85–101. doi:10.1071/EN14105.
- [5] N. Montero, M.J. Belzunce-Segarra, J.-L. Gonzalez, J. Larreta, J. Franco, Evaluation of diffusive gradients in thin-films (DGTs) as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional waters within the Water Framework Directive, *Mar. Pollut. Bull.* 64 (2012) 31–39. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.10.028.
- [6] I.J. Allan, B. Vrana, R. Greenwood, G.A. Mills, B. Roig, C. Gonzalez, A “toolbox” for biological and chemical monitoring requirements for the European Union’s Water Framework Directive, *Talanta*. 69 (2006) 302–322. doi:10.1016/j.talanta.2005.09.043.
- [7] A.H. Shiva, P.R. Teasdale, W.W. Bennett, D.T. Welsh, A systematic determination of diffusion coefficients of trace elements in open and restricted diffusive layers used by the diffusive gradients in a thin film technique, *Anal. Chim. Acta.* 888 (2015) 146–154. doi:10.1016/j.aca.2015.07.027.
- [8] I.J. Allan, J. Knutsson, N. Guigues, G.A. Mills, A.-M. Fouillac, R. Greenwood, Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations, *J. Environ. Monit.* 9 (2007) 672–681. doi:10.1039/B701616F.
- [9] E. Uher, M.-H. Tusseau-Vuillemin, C. Gourlay-France, DGT measurement in low flow conditions: diffusive boundary layer and lability considerations, *Environ. Sci. Process. Impacts*. 15 (2013) 1351–1358. doi:10.1039/C3EM00151B.
- [10] J. Gimpel, H. Zhang, W. Hutchinson, W. Davison, Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique, *Anal. Chim. Acta.* 448 (2001) 93–103. doi:10.1016/S0003-2670(01)01323-X.
- [11] E. Uher, H. Zhang, S. Santos, M.-H. Tusseau-Vuillemin, C. Gourlay-Francé, Impact of Biofouling on Diffusive Gradient in Thin Film Measurements in Water, *Anal. Chem.* 84 (2012) 3111–3118. doi:10.1021/ac2028535.
- [12] E. Uher, C. Compère, M. Combe, F. Mazeas, C. Gourlay-Francé, In situ measurement with diffusive gradients in thin films: effect of biofouling in freshwater, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2017) 1–11. doi:10.1007/s11356-017-8972-y.
- [13] H. Zhang, W. Davison, Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution, *Anal. Chem.* 67 (1995) 3391–3400. doi:10.1021/ac00115a005.
- [14] H. Zhang, W. Davison, S. Miller, W. Tych, In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59 (1995) 4181–4192. doi:10.1016/0016-7037(95)00293-9.

- [15] H. Zhang, W. Davison, B. Knight, S. McGrath, In Situ Measurements of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 704–710. doi:10.1021/es9704388.
- [16] R. Buzier, M.-H. Tusseau-Vuillemin, M. Keirsbulck, J.-M. Mouchel, Inputs of total and labile trace metals from wastewater treatment plants effluents to the Seine River, *Phys. Chem. Earth Parts ABC.* 36 (2011) 500–505. doi:10.1016/j.pce.2008.09.003.
- [17] M.R. Sangi, M.J. Halstead, K.A. Hunter, Use of the diffusion gradient thin film method to measure trace metals in fresh waters at low ionic strength, *Anal. Chim. Acta.* 456 (2002) 241–251. doi:10.1016/S0003-2670(02)00012-0.
- [18] Ø.A. Garmo, O. Røyset, E. Steinnes, T.P. Flaten, Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements, *Anal. Chem.* 75 (2003) 3573–3580. doi:10.1021/ac026374n.
- [19] H. Zhang, W. Davison, R. Gadi, T. Kobayashi, In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT, *Anal. Chim. Acta.* 370 (1998) 29–38. doi:10.1016/S0003-2670(98)00250-5.
- [20] H. Österlund, S. Chlot, M. Faarinen, A. Widerlund, I. Rodushkin, J. Ingri, D.C. Baxter, Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin films (DGT) device, *Anal. Chim. Acta.* 682 (2010) 59–65. doi:10.1016/j.aca.2010.09.049.
- [21] J. Luo, H. Zhang, J. Santner, W. Davison, 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 (2010) 8903–8909. doi:10.1021/ac101676w.
- [22] H.L. Price, P.R. Teasdale, D.F. Jolley, 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 (2013) 56–65. doi:10.1016/j.aca.2013.07.001.
- [23] J.G. Panther, R.R. Stewart, P.R. Teasdale, W.W. Bennett, D.T. Welsh, H. Zhao, 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. doi:10.1016/j.talanta.2012.11.070.
- [24] J.G. Panther, W.W. Bennett, P.R. Teasdale, D.T. Welsh, H. Zhao, DGT Measurement of Dissolved Aluminum Species in Waters: Comparing Chelex-100 and Titanium Dioxide-Based Adsorbents, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 2267–2275. doi:10.1021/es203674n.
- [25] J.G. Panther, P.R. Teasdale, W.W. Bennett, D.T. Welsh, H. Zhao, Titanium Dioxide-Based DGT Technique for In Situ Measurement of Dissolved Reactive Phosphorus in Fresh and Marine Waters, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 9419–9424. doi:10.1021/es1027713.
- [26] W.W. Bennett, P.R. Teasdale, J.G. Panther, D.T. Welsh, D.F. Jolley, 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. doi:10.1021/ac101543p.
- [27] G.S.C. Turner, G.A. Mills, P.R. Teasdale, J.L. Burnett, S. Amos, G.R. Fones, Evaluation of DGT techniques for measuring inorganic uranium species in natural waters: Interferences, deployment time and speciation, *Anal. Chim. Acta.* 739 (2012) 37–46. doi:10.1016/j.aca.2012.06.011.
- [28] S. Ding, D. Xu, Y. Wang, Y. Wang, Y. Li, M. Gong, C. Zhang, Simultaneous Measurements of Eight Oxyanions Using High-Capacity Diffusive Gradients in Thin

- Films (Zr-Oxide DGT) with a High-Efficiency Elution Procedure, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 7572–7580. doi:10.1021/acs.est.6b00206.
- [29] D.-X. Guan, P.N. Williams, J. Luo, J.-L. Zheng, H.-C. Xu, C. Cai, L.Q. Ma, Novel Precipitated Zirconia-Based DGT Technique for High-Resolution Imaging of Oxyanions in Waters and Sediments, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 3653–3661. doi:10.1021/es505424m.
- [30] Q. Sun, Y. Chen, D. Xu, Y. Wang, S. Ding, Investigation of potential interferences on the measurement of dissolved reactive phosphate using zirconium oxide-based DGT technique, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 1592–1600. doi:10.1016/S1001-0742(12)60140-5.
- [31] O. Clarisse, H. Hintelmann, Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT), *J. Environ. Monit.* 8 (2006) 1242–1247. doi:10.1039/B614560D.
- [32] W.W. Bennett, P.R. Teasdale, J.G. Panther, D.T. Welsh, D.F. Jolley, 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. doi:10.1021/ac202119t.
- [33] P.R. Teasdale, S. Hayward, W. Davison, In situ, High-Resolution Measurement of Dissolved Sulfide Using Diffusive Gradients in Thin Films with Computer-Imaging Densitometry, *Anal. Chem.* 71 (1999) 2186–2191. doi:10.1021/ac981329u.
- [34] W. Li, H. Zhao, P.R. Teasdale, R. John, F. Wang, Metal speciation measurement by diffusive gradients in thin films technique with different binding phases, *Anal. Chim. Acta.* 533 (2005) 193–202. doi:10.1016/j.aca.2004.11.019.
- [35] H. Dočekalová, P. Diviš, Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems, *Talanta.* 65 (2005) 1174–1178. doi:10.1016/j.talanta.2004.08.054.
- [36] L.-Y. Chang, W. Davison, H. Zhang, M. Kelly, Performance characteristics for the measurement of Cs and Sr by diffusive gradients in thin films (DGT), *Anal. Chim. Acta.* 368 (1998) 243–253. doi:10.1016/S0003-2670(98)00215-3.
- [37] C. Murdock, M. Kelly, L.-Y. Chang, W. Davison, H. Zhang, DGT as an in Situ Tool for Measuring Radiocesium in Natural Waters, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4530–4535. doi:10.1021/es0100874.
- [38] W. de Oliveira, M. de F.B. de Carvalho, E. de Almeida, A.A. Menegário, R. Naves Domingos, A.L. Brossi-Garcia, V.F. do Nascimento Filho, R.E. Santelli, Determination of labile barium in petroleum-produced formation water using paper-based DGT samplers, *Talanta.* 100 (2012) 425–431. doi:10.1016/j.talanta.2012.08.013.
- [39] S. Mason, R. Hamon, A. Nolan, H. Zhang, W. Davison, Performance of a Mixed Binding Layer for Measuring Anions and Cations in a Single Assay Using the Diffusive Gradients in Thin Films Technique, *Anal. Chem.* 77 (2005) 6339–6346. doi:10.1021/ac0507183.
- [40] T. Huynh, H. Zhang, B. Noller, Evaluation and Application of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique Using a Mixed-Binding Gel Layer for Measuring Inorganic Arsenic and Metals in Mining Impacted Water and Soil, *Anal. Chem.* 84 (2012) 9988–9995. doi:10.1021/ac302430b.
- [41] D. Xu, Y. Chen, S. Ding, Q. Sun, Y. Wang, C. Zhang, Diffusive Gradients in Thin Films Technique Equipped with a Mixed Binding Gel for Simultaneous Measurements of Dissolved Reactive Phosphorus and Dissolved Iron, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 10477–10484. doi:10.1021/es401822x.

- [42] Y. Wang, S. Ding, L. Shi, M. Gong, S. Xu, C. Zhang, Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer, *Anal. Chim. Acta.* 972 (2017) 1–11. doi:10.1016/j.aca.2017.04.007.
- [43] J.G. Panther, W.W. Bennett, D.T. Welsh, P.R. Teasdale, 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. doi:10.1021/ac402247j.
- [44] H. Price, Development of a robust method to determine arsenic and selenium by Diffusive Gradients in Thin Films in natural waters and marine sediments, *Univ. Wollongong Thesis Collect. 1954-2016.* (2013). <http://ro.uow.edu.au/theses/4137>.
- [45] H. Zhang, W. Davison, Direct In Situ Measurements of Labile Inorganic and Organically Bound Metal Species in Synthetic Solutions and Natural Waters Using Diffusive Gradients in Thin Films, *Anal. Chem.* 72 (2000) 4447–4457. doi:10.1021/ac0004097.
- [46] I.J. Allan, J. Knutsson, N. Guigues, G.A. Mills, A.-M. Fouillac, R. Greenwood, Chemcatcher® and DGT passive sampling devices for regulatory monitoring of trace metals in surface water, *J. Environ. Monit.* 10 (2008) 821–829. doi:10.1039/B802581A.
- [47] R. Guibal, S. Lissalde, J. Leblanc, K. Cleries, A. Charriau, G. Poulier, N. Mazzella, J.-P. Rebillard, Y. Brizard, G. Guibaud, Two sampling strategies for an overview of pesticide contamination in an agriculture-extensive headwater stream, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2017) 1–14. doi:10.1007/s11356-017-9883-7.
- [48] R. Buzier, A. Charriau, D. Corona, J.-F. Lenain, P. Fondanèche, E. Joussein, G. Poulier, S. Lissalde, N. Mazzella, G. Guibaud, DGT-labile As, Cd, Cu and Ni monitoring in freshwater: Toward a framework for interpretation of in situ deployment, *Environ. Pollut.* 192 (2014) 52–58. doi:10.1016/j.envpol.2014.05.017.
- [49] A. Díaz, R. Arnedo, R. Céspedes-Sánchez, R. Devesa, J. Martin-Alonso, Monitoring of (bio)available labile metal fraction in a drinking water treatment plant by diffusive gradients in thin films, *Environ. Monit. Assess.* 184 (2012) 539–548. doi:10.1007/s10661-011-1986-x.
- [50] R. Uribe, S. Mongin, J. Puy, J. Cecília, J. Galceran, H. Zhang, W. Davison, Contribution of Partially Labile Complexes to the DGT Metal Flux, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 5317–5322. doi:10.1021/es200610n.
- [51] S. Mongin, R. Uribe, J. Puy, J. Cecília, J. Galceran, H. Zhang, W. Davison, Key Role of the Resin Layer Thickness in the Lability of Complexes Measured by DGT, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 4869–4875. doi:10.1021/es200609v.
- [52] J. Puy, R. Uribe, S. Mongin, J. Galceran, J. Cecília, J. Levy, H. Zhang, W. Davison, Lability Criteria in Diffusive Gradients in Thin Films, *J. Phys. Chem. A.* 116 (2012) 6564–6573. doi:10.1021/jp212629z.
- [53] K.J.M. Kramer, R.G. Jak, B. van Hattum, R.N. Hoofman, J.J.G. Zwolsman, Copper toxicity in relation to surface water-dissolved organic matter: Biological effects to *Daphnia magna*, *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (2004) 2971–2980. doi:10.1897/03-501.1.
- [54] J.A. Webb, M.J. Keough, Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): a comparison of techniques, *Mar. Pollut. Bull.* 44 (2002) 222–229. doi:10.1016/S0025-326X(01)00244-2.
- [55] M.-H. Tusseau-Vuillemin, R. Gilbin, E. Bakkaus, J. Garric, Performance of diffusion gradient in thin films to evaluate the toxic fraction of copper to *Daphnia magna*, *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (2004) 2154–2161. doi:10.1897/03-202a.

- [56] D. Ferreira, N. Tousset, C. Ridame, M.-H. Tusseau-Vuillemin, More than inorganic copper is bioavailable to aquatic mosses at environmentally relevant concentrations, *Environ. Toxicol. Chem.* 27 (2008) 2108–2116. doi:10.1897/07-249.1.
- [57] P. Bradac, R. Behra, L. Sigg, Accumulation of Cadmium in Periphyton under Various Freshwater Speciation Conditions, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 7291–7296. doi:10.1021/es9013536.
- [58] Z. Wang, P. Zhao, C. Yan, V.D. Chris, Y. Yan, Q. Chi, Combined use of DGT and transplanted shrimp (*Litopenaeus vannamei*) to assess the bioavailable metals of complex contamination: implications for implementing bioavailability-based water quality criteria, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 4502–4515. doi:10.1007/s11356-013-2415-1.
- [59] J. Søndergaard, L. Bach, K. Gustavson, Measuring bioavailable metals using diffusive gradients in thin films (DGT) and transplanted seaweed (*Fucus vesiculosus*), blue mussels (*Mytilus edulis*) and sea snails (*Littorina saxatilis*) suspended from monitoring buoys near a former lead–zinc mine in West Greenland, *Mar. Pollut. Bull.* 78 (2014) 102–109. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.10.054.
- [60] M. Vannuci-Silva, J.M. de Souza, F.F. de Oliveira, M.A.G. de Araújo, E. Francioni, C.E. Eismann, C.H. Kiang, J.S. Govone, M.J. Belzunce-Segarra, A.A. Menegário, Bioavailability of Metals at a Southeastern Brazilian Coastal Area of High Environmental Concern Under Anthropogenic Influence: Evaluation Using Transplanted Bivalves (*Nodipecten nodosus*) and the DGT Technique, *Water, Air, Soil Pollut.* 228 (2017) 222. doi:10.1007/s11270-017-3387-4.
- [61] Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement, n.d.
- [62] A. Kot, J. Namiesnik, The role of speciation in analytical chemistry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 19 (2000) 69–79. doi:10.1016/S0165-9936(99)00195-8.
- [63] W. Davison, H. Zhang, Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) – back to basics, *Environ. Chem.* 9 (2012) 1–13. doi:10.1071/EN11084.
- [64] K.W. Warnken, H. Zhang, W. Davison, Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films, *Anal. Chem.* 77 (2005) 5440–5446. doi:10.1021/ac050045o.
- [65] L.P. Yezek, H.P. van Leeuwen, An electrokinetic characterization of low charge density cross-linked polyacrylamide gels, *J. Colloid Interface Sci.* 278 (2004) 243–250. doi:10.1016/j.jcis.2004.05.026.
- [66] J.L. Levy, H. Zhang, W. Davison, J. Puy, J. Galceran, Assessment of trace metal binding kinetics in the resin phase of diffusive gradients in thin films, *Anal. Chim. Acta.* 717 (2012) 143–150. doi:10.1016/j.aca.2011.12.043.
- [67] F. Degryse, E. Smolders, I. Oliver, H. Zhang, Relating Soil Solution Zn Concentration to Diffusive Gradients in Thin Films Measurements in Contaminated Soils, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3958–3965. doi:10.1021/es034075p.
- [68] J. Søndergaard, In Situ Measurements of Labile Al and Mn in Acid Mine Drainage Using Diffusive Gradients in Thin Films, *Anal. Chem.* 79 (2007) 6419–6423. doi:10.1021/ac0708442.
- [69] N.J. Lehto, W. Davison, H. Zhang, W. Tych, An Evaluation of DGT Performance Using a Dynamic Numerical Model, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6368–6376. doi:10.1021/es061215x.

- [70] Ø.A. Garmo, W. Davison, H. Zhang, Effects of Binding of Metals to the Hydrogel and Filter Membrane on the Accuracy of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique, *Anal. Chem.* 80 (2008) 9220–9225. doi:10.1021/ac801437j.
- [71] H.P. van Leeuwen, Revisited: DGT speciation analysis of metal–humic acid complexes, *Environ. Chem.* 13 (2015) 84–88. doi:10.1071/EN15066.
- [72] S. Scally, W. Davison, H. Zhang, Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films, *Anal. Chim. Acta.* 558 (2006) 222–229. doi:10.1016/j.aca.2005.11.020.
- [73] K.W. Warnken, H. Zhang, W. Davison, Accuracy of the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique: Diffusive Boundary Layer and Effective Sampling Area Considerations, *Anal. Chem.* 78 (2006) 3780–3787. doi:10.1021/ac060139d.
- [74] J.A. Webb, M.J. Keough, Quantification of copper doses to settlement plates in the field using diffusive gradients in thin films, *Sci. Total Environ.* 298 (2002) 207–217. doi:10.1016/S0048-9697(02)00220-6.
- [75] D.A. Palmer, M.L. Machesky, P. Bénézech, D.J. Wesolowski, L.M. Anovitz, J.C. Deshon, Adsorption of Ions on Zirconium Oxide Surfaces from Aqueous Solutions at High Temperatures, *J. Solut. Chem.* 38 (2009) 907–924. doi:10.1007/s10953-009-9415-2.
- [76] J. Gimpel, H. Zhang, W. Davison, A.C. Edwards, In Situ Trace Metal Speciation in Lake Surface Waters Using DGT, Dialysis, and Filtration, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 138–146. doi:10.1021/es0200995.
- [77] E.R. Unsworth, K.W. Warnken, H. Zhang, W. Davison, F. Black, J. Buffle, J. Cao, R. Cleven, J. Galceran, P. Gunkel, E. Kalis, D. Kistler, H.P. van Leeuwen, M. Martin, S. Noël, Y. Nur, N. Odzak, J. Puy, W. van Riemsdijk, L. Sigg, E. Temminghoff, M.-L. Tercier-Waeber, S. Toepperwien, R.M. Town, L. Weng, H. Xue, Model Predictions of Metal Speciation in Freshwaters Compared to Measurements by In Situ Techniques, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1942–1949. doi:10.1021/es051246c.
- [78] Y.M. Nelson, L.W. Lion, M.L. Shuler, W.C. Ghiorse, Lead binding to metal oxide and organic phases of natural aquatic biofilms, *Limnol. Oceanogr.* 44 (1999) 1715–1729. doi:10.4319/lo.1999.44.7.1715.
- [79] T.S. Rao, R. Kumar, P. Balamurugan, G.K. Vithal, Microbial Fouling in a Water Treatment Plant and Its Control Using Biocides, *Biocontrol Sci.* 22 (2017) 105–119. doi:10.4265/bio.22.105.
- [80] K. Booij, R. van Bommel, A. Mets, R. Dekker, Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane devices, *Chemosphere.* 65 (2006) 2485–2492. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.04.033.
- [81] C. Pichette, H. Zhang, S. Sauvé, Using diffusive gradients in thin-films for in situ monitoring of dissolved phosphate emissions from freshwater aquaculture, *Aquaculture.* 286 (2009) 198–202. doi:10.1016/j.aquaculture.2008.09.025.
- [82] Z. Feng, P. Zhu, H. Fan, S. Piao, L. Xu, T. Sun, Effect of Biofilm on Passive Sampling of Dissolved Orthophosphate Using the Diffusive Gradients in Thin Films Technique, *Anal. Chem.* 88 (2016) 6836–6843. doi:10.1021/acs.analchem.6b01392.
- [83] C. Pichette, H. Zhang, W. Davison, S. Sauvé, Preventing biofilm development on DGT devices using metals and antibiotics, *Talanta.* 72 (2007) 716–722. doi:10.1016/j.talanta.2006.12.014.
- [84] G.S.C. Turner, G.A. Mills, M.J. Bowes, J.L. Burnett, S. Amos, G.R. Fones, Evaluation of DGT as a long-term water quality monitoring tool in natural waters; uranium as a case study, *Environ. Sci. Process. Impacts.* 16 (2014) 393–403. doi:10.1039/C3EM00574G.

- [85] E.D. van Hullebusch, M.H. Zandvoort, P.N.L. Lens, Metal immobilisation by biofilms: Mechanisms and analytical tools, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2 (2003) 9–33. doi:10.1023/B:RESB.0000022995.48330.55.
- [86] D. Dong, L. Liu, X. Hua, Y. Lu, Comparison of lead, cadmium, copper and cobalt adsorption onto metal oxides and organic materials in natural surface coatings, *Microchem. J.* 85 (2007) 270–275. doi:10.1016/j.microc.2006.06.015.
- [87] S. Wang, C.N. Mulligan, Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review, *Environ. Int.* 34 (2008) 867–879. doi:10.1016/j.envint.2007.11.005.
- [88] H. Zhang, W. Davison, Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques, *Anal. Chim. Acta.* 398 (1999) 329–340.
- [89] R. Cusnir, M. Jaccard, C. Bailat, M. Christl, P. Steinmann, M. Haldimann, F. Bochud, P. Froidevaux, Probing the Kinetic Parameters of Plutonium–Naturally Occurring Organic Matter Interactions in Freshwaters Using the Diffusive Gradients in Thin Films Technique, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 5103–5110. doi:10.1021/acs.est.5b05435.
- [90] A.J. Downard, J. Panther, Y.-C. Kim, K.J. Powell, Lability of metal ion-fulvic acid complexes as probed by FIA and DGT: a comparative study, *Anal. Chim. Acta.* 499 (2003) 17–28. doi:10.1016/S0003-2670(03)00947-4.
- [91] K.W. Warnken, W. Davison, H. Zhang, Interpretation of In Situ Speciation Measurements of Inorganic and Organically Complexed Trace Metals in Freshwater by DGT, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6903–6909. doi:10.1021/es800359n.
- [92] J. Drozdak, M. Leermakers, Y. Gao, V. Phrommavanh, M. Descostes, Evaluation and application of Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) technique using Chelex®-100, Metsorb™ and Diphonix® binding phases in uranium mining environments, *Anal. Chim. Acta.* 889 (2015) 71–81. doi:10.1016/j.aca.2015.07.057.
- [93] J. Kotaś, Z. Stasicka, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environ. Pollut.* 107 (2000) 263–283.
- [94] M.C.A.-D. la Torre, P.-Y. Beaulieu, A. Tessier, In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques, *Anal. Chim. Acta.* 418 (2000) 53–68. doi:10.1016/S0003-2670(00)00946-6.
- [95] M.R. Twiss, J.W. Moffett, Comparison of Copper Speciation in Coastal Marine Waters Measured Using Analytical Voltammetry and Diffusion Gradient in Thin-Film Techniques, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1061–1068. doi:10.1021/es0016553.
- [96] K.W. Warnken, H. Zhang, W. Davison, Performance characteristics of suspended particulate reagent-iminodiacetate as a binding agent for diffusive gradients in thin films, *Anal. Chim. Acta.* 508 (2004) 41–51. doi:10.1016/j.aca.2003.11.051.
- [97] R.L.F. de Oliveira, J.H. Pedrobom, A.A. Menegário, R.N. Domingos, D.A. Py Júnior, C.H. Kiang, Determination of in situ speciation of manganese in treated acid mine drainage water by using multiple diffusive gradients in thin films devices, *Anal. Chim. Acta.* 799 (2013) 23–28. doi:10.1016/j.aca.2013.09.022.
- [98] A. Kreuzeder, J. Santner, H. Zhang, T. Prohaska, W.W. Wenzel, Uncertainty Evaluation of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 1594–1602. doi:10.1021/es504533e.
- [99] R. Dahlqvist, H. Zhang, J. Ingri, W. Davison, Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measuring Ca and Mg in freshwater, *Anal. Chim. Acta.* 460 (2002) 247–256. doi:10.1016/S0003-2670(02)00248-9.
- [100] W. Li, J. Zhao, C. Li, S. Kiser, R. Jack Cornett, Speciation measurements of uranium in alkaline waters using diffusive gradients in thin films technique, *Anal. Chim. Acta.* 575 (2006) 274–280. doi:10.1016/j.aca.2006.05.092.

- [101] M. Gregusova, B. Dočekal, New resin gel for uranium determination by diffusive gradient in thin films technique, *Anal. Chim. Acta.* 684 (2011) 142–146. doi:10.1016/j.aca.2010.11.002.
- [102] H. Ernstberger, H. Zhang, A. Tye, S. Young, W. Davison, Desorption Kinetics of Cd, Zn, and Ni Measured in Soils by DGT, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1591–1597. doi:10.1021/es048534d.
- [103] L.P. Yezek, H.P. van Leeuwen, Donnan Effects in the Steady-State Diffusion of Metal Ions through Charged Thin Films, *Langmuir.* 21 (2005) 10342–10347. doi:10.1021/la050159v.
- [104] B. Dočekal, V. Rezacova-Smetkova, H. Dočekalová, Effect of humic acid on metal uptake measured by diffusive gradients in thin films technique, *Chem. Pap.* 59 (2005) 298–303.
- [105] J. Forsberg, R. Dahlqvist, J. Gelting-Nyström, J. Ingri, Trace Metal Speciation in Brackish Water Using Diffusive Gradients in Thin Films and Ultrafiltration: Comparison of Techniques, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3901–3905. doi:10.1021/es0600781.
- [106] P. Kraal, B. Jansen, K.G.J. Nierop, J.M. Verstraten, Copper complexation by tannic acid in aqueous solution, *Chemosphere.* 65 (2006) 2193–2198. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.058.
- [107] Z. Wu, M. He, C. Lin, In situ measurements of concentrations of Cd, Co, Fe and Mn in estuarine porewater using DGT, *Environ. Pollut.* 159 (2011) 1123–1128. doi:10.1016/j.envpol.2011.02.015.
- [108] B. Jansen, M.C. Kotte, A.J. van Wijk, J.M. Verstraten, Comparison of diffusive gradients in thin films and equilibrium dialysis for the determination of Al, Fe(III) and Zn complexed with dissolved organic matter, *Sci. Total Environ.* 277 (2001) 45–55. doi:10.1016/S0048-9697(01)00911-1.
- [109] M.R. Shafaei Arvaje, N. Lehto, Ø.A. Garmo, H. Zhang, Kinetic Studies of Ni Organic Complexes Using Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) with Double Binding Layers and a Dynamic Numerical Model, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 463–470. doi:10.1021/es301371b.
- [110] C.-E. Chen, H. Zhang, K.C. Jones, A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics, *J. Environ. Monit.* 14 (2012) 1523–1530. doi:10.1039/C2EM30091E.
- [111] C.-E. Chen, H. Zhang, G.-G. Ying, K.C. Jones, Evidence and Recommendations to Support the Use of a Novel Passive Water Sampler to Quantify Antibiotics in Wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 13587–13593. doi:10.1021/es402662g.
- [112] J.K. Challis, M.L. Hanson, C.S. Wong, Development and Calibration of an Organic-Diffusive Gradients in Thin Films Aquatic Passive Sampler for a Diverse Suite of Polar Organic Contaminants, *Anal. Chem.* 88 (2016) 10583–10591. doi:10.1021/acs.analchem.6b02749.
- [113] R. Guibal, R. Buzier, A. Charriau, S. Lissalde, G. Guibaud, Passive sampling of anionic pesticides using the Diffusive Gradients in Thin films technique (DGT), *Anal. Chim. Acta.* 966 (2017) 1–10. doi:10.1016/j.aca.2017.02.007.
- [114] N. Alexa, H. Zhang, J.R. Lead, Development of a miniaturized diffusive gradients in thin films (DGT) device, *Anal. Chim. Acta.* 655 (2009) 80–85. doi:10.1016/j.aca.2009.09.046.
- [115] M. Perez, S. Reynaud, G. Lespes, M. Potin-Gautier, E. Mignard, P. Chéry, D. Schaumlöffel, B. Grassl, Development of a new passive sampler based on diffusive milligel beads for copper analysis in water, *Anal. Chim. Acta.* 890 (2015) 117–123. doi:10.1016/j.aca.2015.07.037.

- [116] P.L.R. van der Veeke, J.P. Pinheiro, H.P. van Leeuwen, Metal Speciation by DGT/DET in Colloidal Complex Systems, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 8835–8840. doi:10.1021/es801654s.
- [117] H.M. Pouran, F.L. Martin, H. Zhang, Measurement of ZnO Nanoparticles Using Diffusive Gradients in Thin Films: Binding and Diffusional Characteristics, *Anal. Chem.* 86 (2014) 5906–5913. doi:10.1021/ac500730s.
- [118] A.A. Menegário, L.N.M. Yabuki, K.S. Luko, P.N. Williams, D.M. Blackburn, Use of diffusive gradient in thin films for in situ measurements: A review on the progress in chemical fractionation, speciation and bioavailability of metals in waters, *Anal. Chim. Acta.* 983 (2017) 54–66. doi:10.1016/j.aca.2017.06.041.
- [119] W.W. Bennett, P.R. Teasdale, J.G. Panther, D.T. Welsh, H. Zhao, D.F. Jolley, Investigating Arsenic Speciation and Mobilization in Sediments with DGT and DET: A Mesocosm Evaluation of Oxic-Anoxic Transitions, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 3981–3989. doi:10.1021/es204484k.
- [120] J. Gorny, L. Lesven, G. Billon, D. Dumoulin, C. Noiriel, C. Pirovano, B. Madé, Determination of total arsenic using a novel Zn-ferrite binding gel for DGT techniques: Application to the redox speciation of arsenic in river sediments, *Talanta.* 144 (2015) 890–898. doi:10.1016/j.talanta.2015.07.016.
- [121] H.-T. Fan, A.-J. Liu, B. Jiang, Q.-J. Wang, T. Li, C.-C. Huang, Sampling of dissolved inorganic Sb(III) by mercapto-functionalized silica-based diffusive gradients in thin-film technique, *RSC Adv.* 6 (2016) 2624–2631. doi:10.1039/C5RA20163B.
- [122] W.W. Bennett, M. Arsic, D.T. Welsh, P.R. Teasdale, In situ speciation of dissolved inorganic antimony in surface waters and sediment porewaters: development of a thiol-based diffusive gradients in thin films technique for Sb(III), *Environ. Sci. Process. Impacts.* 18 (2016) 992–998. doi:10.1039/C6EM00189K.
- [123] L.S. McNeill, J.E. McLean, J.L. Parks, M. Edwards, Hexavalent chromium review, part 2: Chemistry, occurrence, and treatment, *J. - Am. Water Works Assoc.* 104 (2012) E395–E405. doi:10.5942/jawwa.2012.104.0092.
- [124] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th Edition, CRC Press, 2005.
- [125] J.E. McLean, L.S. McNeill, M. Edwards, J.L. Parks, Hexavalent chromium review: Part 1, health effects, regulations, and analysis, *J. - Am. Water Works Assoc.* 104 (2012). doi:10.5942/jawwa.2012.104.0091.
- [126] European Commission, Risk Assessment Report: Chromium Trioxide, Sodium Chromate, Sodium Dichromate, Ammonium Dichromate, Potassium Dichromate, (2005).
- [127] H. Ernstberger, H. Zhang, W. Davison, Determination of chromium speciation in natural systems using DGT, *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (2002) 873–879. doi:10.1007/s00216-002-1370-3.
- [128] H. Chen, Y.-Y. Zhang, K.-L. Zhong, L.-W. Guo, J.-L. Gu, L. Bo, M.-H. Zhang, J.-R. Li, Selective sampling and measurement of Cr (VI) in water with polyquaternary ammonium salt as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique, *J. Hazard. Mater.* 271 (2014) 160–165. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.02.022.
- [129] Y. Pan, D.-X. Guan, D. Zhao, J. Luo, H. Zhang, W. Davison, L.Q. Ma, 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. doi:10.1021/acs.est.5b03742.
- [130] C.A. Suárez, T.V. de Simone, A.A. Menegário, A.M.C.M. Rolisola, K.S. Luko, D. Gastmans, F.T. da Conceição, C.H. Kiang, In situ redox speciation analysis of

- chromium in water by diffusive gradients in thin films using a DE81 anion exchange membrane, *Talanta*. 154 (2016) 299–303. doi:10.1016/j.talanta.2016.03.085.
- [131] D. Devillers, R. Buzier, S. Simon, A. Charriau, G. Guibaud, Simultaneous measurement of Cr(III) and Cr(VI) in freshwaters with a single Diffusive Gradients in Thin Films device, *Talanta*. 154 (2016) 533–538. doi:10.1016/j.talanta.2016.04.009.
- [132] Y. Yao, C. Wang, P. Wang, L. Miao, J. Hou, T. Wang, C. Liu, Zr oxide-based coloration technique for two-dimensional imaging of labile Cr(VI) using diffusive gradients in thin films, *Sci. Total Environ.* 566–567 (2016) 1632–1639. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.065.
- [133] L. Guo, H. Chen, Y. Zhang, L. Bo, J. Li, Determination of Chromium Speciation in Tap Water Using Diffusive Gradients in Thin Film Technique, *Chem. Lett.* 43 (2014) 849–850. doi:10.1246/cl.140100.
- [134] NF T90-117, Qualité de l'eau. Dosage de la chlorophylle a et d'un indice phéopigments. Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire., (1999).
- [135] Y.D. Karkhanis, J.Y. Zeltner, J.J. Jackson, D.J. Carlo, A new and improved microassay to determine 2-keto-3-deoxyoctonate in lipopolysaccharide of gram-negative bacteria, *Anal. Biochem.* 85 (1978) 595–601. doi:10.1016/0003-2697(78)90260-9.
- [136] A. Dabrin, J.-P. Ghestem, E. Uher, J.-L. Gonzalez, I.J. Allan, M. Schintu, N. Montero, J. Balaam, E. Peinerud, C. Miège, M. Coquery, Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise, *Environ. Pollut. Part B* (2016) 299–308. doi:10.1016/j.envpol.2015.08.049.
- [137] T. Garrido R., J. Mendoza C., Application of Diffusive Gradient in Thin Film to Estimate Available Copper in Soil Solution, *Soil Sediment Contam. Int. J.* 22 (2013) 654–666. doi:10.1080/15320383.2013.756447.
- [138] J.-L. Roulier, S. Belaud, M. Coquery, Comparison of dynamic mobilization of Co, Cd and Pb in sediments using DGT and metal mobility assessed by sequential extraction, *Chemosphere*. 79 (2010) 839–843. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.02.056.
- [139] P.S. Tonello, D. Goveia, A.H. Rosa, L.F. Fraceto, A.A. Menegário, Determination of labile inorganic and organic species of Al and Cu in river waters using the diffusive gradients in thin films technique, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 2563–2570. doi:10.1007/s00216-010-4603-x.
- [140] P.S. Tonello, A.H. Rosa, C.H. Abreu Jr., A.A. Menegário, Use of diffusive gradients in thin films and tangential flow ultrafiltration for fractionation of Al(III) and Cu(II) in organic-rich river waters, *Anal. Chim. Acta.* 598 (2007) 162–168. doi:10.1016/j.aca.2007.07.013.
- [141] C. Miège, S. Schiavone, A. Dabrin, M. Coquery, N. Mazzella, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J.-L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters, *TrAC Trends Anal. Chem.* 36 (2012) 128–143. doi:10.1016/j.trac.2012.01.009.
- [142] C. Fernández-Gómez, J.M. Bayona, S. Díez, 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.* 92 (2012) 1689–1698. doi:10.1080/03067319.2011.581369.
- [143] W. Davison, C. Lin, Y. Gao, H. Zhang, Effect of Gel Interactions with Dissolved Organic Matter on DGT Measurements of Trace Metals, *Aquat. Geochem.* 21 (2014) 281–293. doi:10.1007/s10498-014-9244-9.

- [144] J.M. Andrade, M.G. Estévez-Pérez, Statistical comparison of the slopes of two regression lines: A tutorial, *Anal. Chim. Acta.* 838 (2014) 1–12. doi:10.1016/j.aca.2014.04.057.
- [145] A.R. Wilson, L.W. Lion, Y.M. Nelson, M.L. Shuler, W.C. Ghiorse, The Effects of pH and Surface Composition on Pb Adsorption to Natural Freshwater Biofilms, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3182–3189. doi:10.1021/es001701z.
- [146] D. Dong, X. Hua, Y. Li, J. Zhang, D. Yan, Cd Adsorption Properties of Components in Different Freshwater Surface Coatings: The Important Role of Ferromanganese Oxides, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4106–4112. doi:10.1021/es034070s.
- [147] J. Gorny, G. Billon, L. Lesven, D. Dumoulin, B. Madé, C. Noiriél, Arsenic behavior in river sediments under redox gradient: A review, *Sci. Total Environ.* 505 (2015) 423–434. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.10.011.
- [148] K. Pyrzyńska, Redox speciation of chromium using sorption-based systems, *TrAC Trends Anal. Chem.* 32 (2012) 100–112. doi:10.1016/j.trac.2011.09.004.
- [149] B. Markiewicz, I. Komorowicz, A. Sajnog, M. Belter, D. Barakiewicz, Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS – technique establishing metrological traceability: A review since 2000, *Talanta.* 132 (2015) 814–828. doi:10.1016/j.talanta.2014.10.002.
- [150] J.L. Perrin, N. Raïs, N. Chahinian, P. Moulin, M. Ijjaali, Water quality assessment of highly polluted rivers in a semi-arid Mediterranean zone Oued Fez and Sebou River (Morocco), *J. Hydrol.* 510 (2014) 26–34. doi:10.1016/j.jhydrol.2013.12.002.
- [151] R. Rakhunde, L. Deshpande, H.D. Juneja, Chemical Speciation of Chromium in Water: A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 776–810. doi:10.1080/10643389.2010.534029.
- [152] J. Galceran, J. Puy, Interpretation of diffusion gradients in thin films (DGT) measurements: a systematic approach, *Environ. Chem.* 12 (2015) 112. doi:10.1071/EN14068.
- [153] C.P. Johnston, M. Chrysochoou, Mechanisms of chromate adsorption on hematite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 138 (2014) 146–157. doi:10.1016/j.gca.2014.04.030.
- [154] A.J. Peters, H. Zhang, W. Davison, Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters, *Anal. Chim. Acta.* 478 (2003) 237–244. doi:10.1016/S0003-2670(02)01512-X.
- [155] P. Byrne, P.J. Wood, I. Reid, The Impairment of River Systems by Metal Mine Contamination: A Review Including Remediation Options, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 2017–2077. doi:10.1080/10643389.2011.574103.
- [156] O. Clarisse, D. Foucher, H. Hintelmann, Methylmercury speciation in the dissolved phase of a stratified lake using the diffusive gradient in thin film technique, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 987–993. doi:10.1016/j.envpol.2008.10.012.
- [157] M. Turull, G. Elias, C. Fontàs, S. Díez, Exploring new DGT samplers containing a polymer inclusion membrane for mercury monitoring, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 10919–10928. doi:10.1007/s11356-016-6813-z.
- [158] N. Mazzella, C. Berho, M. Coquery, J.-P. Ghestem, J.-L. Gonzalez, S. Lardy-Fontan, C. Miège, A. Togola, C. Tixier, Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE., (2011).
- [159] Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC): Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive, Guidance document No. 19, (2009).

[160]PAS 61:2006 - Determination of priority pollutants in surface water using passive sampling, (2006).

[161]ISO 5667-23:2011 - Water quality - Sampling - Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters, (2011).

Annexes

Annexe 1. Facteurs d'élution.....	136
Annexe 1.1. Elution factors reported in literature	136
Annexe 1.2. Elution factors determined in different conditions.....	137
Annexe 2. Photo de déploiement DGT.....	140



Annexe 1. Facteurs d'élution

Annexe 1.1. Elution factors reported in literature

Elution factors (\pm standard deviation)											Experimental conditions				Source
Al	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	[HNO ₃]	Eluent volume	Duration	Chelex-100 grain size				
0.84 ± 0.03	0.86 ± 0.03	0.88 ± 0.03	0.78 ± 0.02	0.91 ± 0.03	0.89 ± 0.03	0.83 ± 0.04	0.88 ± 0.03	1 M	1 mL	24 h	100-200 mesh	this study			
-	0.839 ± 0.027	-	-	0.793 ± 0.064	0.816 ± 0.069	-	0.803 ± 0.055	2 M	1 mL	overnight	100-200 mesh	[13]			
-	0.78 ± 0.04	-	-	0.83 ± 0.04	0.83 ± 0.06	-	-	1 M	1 mL	12 h		[94]			
-	-	-	0.79 ± 0.06	-	-	-	-	1 M	1 mL	24 h		[127]			
0.85 ± 0.05	0.91 ± 0.06	-	-	0.83 ± 0.03	-	-	-	2 M	1 mL	24 h	200-400 mesh	[90]			
-	~ 0.75	~ 0.77	-	~ 0.77	~ 0.8	~ 0.75	-	1 M	1 mL	12 h		[96]			
-	0.85 ± 0.023 in average for Cd, Co, Cu, Ni and Pb	0.85 ± 0.023	-	0.85 ± 0.023	-	-	-	1 M	1 mL	24 h	200-400 mesh	[73]			
0.84 ± 0.05	-	-	-	-	-	-	-	1 M	1 mL	24 h	200-400 mesh	[24]			
-	0.949 ± 0.047	0.93 ± 0.02	-	0.918 ± 0.012	0.92 ± 0.021	0.935 ± 0.027	0.911 ± 0.028	1 M	1 mL	24 h	100-200 mesh	[43]			
-	0.86 ± 0.031	-	-	0.83 ± 0.03	-	-	-	1 M	1 mL	8h		[98]			
-	0.92	-	-	0.85	0.89	-	-	1 M	2 mL	24 h	200-400 mesh	[48]			
0.83	-	-	-	0.75	-	-	-	1 M	2 mL	24 h		[139]			
0.947 ± 0.021	0.987 ± 0.011	0.986 ± 0.011	0.937 ± 0.023	0.977 ± 0.010	0.935 ± 0.007	0.974 ± 0.005	0.963 ± 0.015	15 M	1 mL	24 h		[18]			
-	-	-	-	-	-	-	0.92	2 M	7.5 mL		100-400 mesh	[95]			
-	> 0.95	-	-	-	-	-	-	2 M	10 mL	30 min	100-200 mesh	[17]			
-	0.92 ± 0.019	-	-	0.82 ± 0.012	-	-	-	1 M	10 mL	8 h		[98]			

Annex 1.1. f_e values reported in literature for different elution conditions



Annexe 1.2. Elution factors determined in different conditions

Elution factors determined for different loads of Chelex discs, eluent volumes and concentrations, elution times and Chelex grain sizes are presented in Annex 1.2 to Annex 1.6. For each metal, f_e values were compared for the different tested levels with statistical Student tests. Different letters associated to f_e values indicate a significant difference ($p < 0.05$) between each value.

Disc load	$5 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol}$	$5 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol}$	$5 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol}$	$5 \cdot 10^{-2} \mu\text{mol}$	$5 \cdot 10^{-1} \mu\text{mol}$
Al	-	-	0.93 ± 0.02 a	0.87 ± 0.09 a	0.88 ± 0.03 a
Cd	0.85 ± 0.06 a, b	0.87 ± 0.03 a, b	0.87 ± 0.03 a	0.94 ± 0.08 b	-
Co	0.85 ± 0.04 a	0.91 ± 0.05 a, b	0.89 ± 0.04 b	0.89 ± 0.10 b	-
Cr	0.72 ± 0.04 a	0.69 ± 0.01 a	0.78 ± 0.02 b	0.87 ± 0.05 c	-
Cu	0.94 ± 0.07 a	0.92 ± 0.07 a	0.91 ± 0.03 a	0.92 ± 0.07 a	-
Ni	0.92 ± 0.03 a	0.92 ± 0.04 a, b	0.90 ± 0.03 b	0.91 ± 0.08 b	-
Pb	0.81 ± 0.02 a	0.80 ± 0.03 a, b	0.83 ± 0.04 a, b	0.85 ± 0.03 b	-
Zn	-	-	0.84 ± 0.06 a	0.88 ± 0.03 a	0.98 ± 0.04 b

Annex 1.2. f_e values for different loads of Chelex discs

Eluent volume	1 mL	2 mL	5 mL	10 mL
Al	0.84 ± 0.03 a	0.87 ± 0.02 a, b	0.91 ± 0.03 b	0.92 ± 0.01 b
Cd	0.86 ± 0.03 a	0.91 ± 0.02 a	0.97 ± 0.01 b	0.98 ± 0.01 b
Co	0.88 ± 0.03 a	0.98 ± 0.02 a	0.96 ± 0.02 b	0.98 ± 0.01 b
Cr	0.78 ± 0.02 a	0.78 ± 0.01 a	0.90 ± 0.03 b	0.88 ± 0.03 b
Cu	0.91 ± 0.03 a	0.92 ± 0.01 a	1.00 ± 0.01 b	1.01 ± 0.02 b
Ni	0.89 ± 0.03 a	0.91 ± 0.01 a	0.98 ± 0.02 b	1.00 ± 0.01 b
Pb	0.83 ± 0.04 a	0.87 ± 0.02 a	0.95 ± 0.01 b	0.95 ± 0.01 b
Zn	0.88 ± 0.03 a	0.91 ± 0.01 a	0.95 ± 0.02 b	0.97 ± 0.02 b

Annex 1.3. f_e values for different volumes of eluent

Eluent concentration	0.1 M	1 M	5 M	15 M
Al	0.71 ± 0.06 a	0.84 ± 0.03 b	0.84 ± 0.01 b	0.83 ± 0.01 b
Cd	0.78 ± 0.05 a	0.86 ± 0.03 b	0.86 ± 0.01 b	0.91 ± 0.01 b
Co	0.77 ± 0.04 a	0.88 ± 0.03 b	0.87 ± 0.01 b	0.88 ± 0.02 b
Cr	0.70 ± 0.05 a	0.78 ± 0.02 b	0.87 ± 0.01 c	0.85 ± 0.01 c
Cu	0.80 ± 0.05 a	0.91 ± 0.03 b	0.92 ± 0.01 b	0.91 ± 0.02 b
Ni	0.79 ± 0.05 a	0.89 ± 0.03 b	0.89 ± 0.01 b	0.90 ± 0.02 b
Pb	0.74 ± 0.04 a	0.83 ± 0.04 b	0.82 ± 0.01 b	0.82 ± 0.01 b
Zn	0.77 ± 0.05 a	0.88 ± 0.03 b, c	0.86 ± 0.02 b	0.91 ± 0.02 c

Annex 1.4. f_e values for different concentrations of HNO₃



Elution time	1 h	4 h	8 h	24 h	48 h	120 h
Al	0.90 ± 0.05 a	0.93 ± 0.04 a	0.94 ± 0.045 a	0.94 ± 0.05 a	0.91 ± 0.03 a	0.97 ± 0.05 a
Cd	0.85 ± 0.01 a	0.85 ± 0.01 a	0.86 ± 0.02 a, b	0.87 ± 0.01 a, b	0.87 ± 0.02 a, b	0.89 ± 0.01 b
Co	0.88 ± 0.02 a	0.88 ± 0.02 a	0.89 ± 0.01 a	0.89 ± 0.02 a	0.89 ± 0.02 a	0.92 ± 0.05 a
Cr	0.68 ± 0.04 a	0.75 ± 0.04 a, b	0.80 ± 0.02 b	0.86 ± 0.08 b, c	0.85 ± 0.03 b, c	0.89 ± 0.05 c
Cu	0.87 ± 0.03 a	0.88 ± 0.01 a	0.89 ± 0.01 a	0.89 ± 0.02 a	0.89 ± 0.01 a	0.92 ± 0.05 a
Ni	0.87 ± 0.03 a	0.88 ± 0.01 a	0.89 ± 0.01 a	0.89 ± 0.02 a	0.89 ± 0.02 a	0.92 ± 0.05 a
Pb	0.85 ± 0.02 a	0.86 ± 0.03 a	0.86 ± 0.03 a	0.84 ± 0.01 a	0.83 ± 0.01 a	0.91 ± 0.02 b
Zn	0.84 ± 0.02 a	0.85 ± 0.02 a	0.85 ± 0.02 a	0.86 ± 0.04 a	0.83 ± 0.03 a	0.87 ± 0.03 a

Annex 1.5. f_e values for different elution times

Chelex granulometry	100-200 mesh	200-400 mesh
Al	0.84 ± 0.03 a	0.79 ± 0.03 b
Cd	0.86 ± 0.03 a	0.85 ± 0.03 a
Co	0.88 ± 0.03 a	0.83 ± 0.02 b
Cr	0.78 ± 0.02 a	0.76 ± 0.03 a
Cu	0.91 ± 0.03 a	0.86 ± 0.02 b
Ni	0.89 ± 0.03 a	0.85 ± 0.03 b
Pb	0.83 ± 0.04 a	0.78 ± 0.03 a
Zn	0.88 ± 0.03 a	0.83 ± 0.03 b

Annex 1.6. f_e values for different Chelex grain sizes



Annexe 2. Photo de déploiement DGT

Un dispositif a été développé pour les déploiements terrain afin de protéger les échantillonneurs des gros débris (branchages, feuilles) tout en garantissant un flux tangentiel à la surface d'exposition.



Annexe 2.1 : Photo de dispositifs utilisés par le GRESE lors de déploiements terrain d'échantillonneurs DGT

Liste des abréviations

AMD	Acid Mine Drainage
ANOVA	Analysis of variance
CLD	Couche Limite de Diffusion
COD	Carbone Organique Dissous
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DET	Diffusive Equilibrium in Thin Films
DGT	Diffusive Gradients in Thin Films
DMSO	Dyméthylsulfoxyde
EPS	Extrapolymeric Substances
ET-AAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy
GF-AAS	Graphite Furnace Absorption Spectroscopy
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KDO	2-keto-3-deoxyoctonate
LDPE	Low Density Polyethylene
LOQ	Limit Of Quantification
LQ	Limite de Quantification
MOPS	acide 3-[N-morpholino]propanesulfonique
NQE	Norme de Qualité Environnementale
NQE-CMA	Norme de Qualité Environnementale - Concentration Maximale Admissible
NQE-MA	Norme de Qualité Environnementale - Moyenne Annuelle
PC	Polycarbonate
POCIS	Polar Organic Chemical Integrative Sampling
RSD	Relative Standard Deviation
SEM-EDS	Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy
SPMD	SemiPermeable Membrane Devises
TEMED	N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine
UPW	Ultrapure Water
WWTP	Wastewater Treatment Plant



Table des illustrations

Figure I.1 : Photo et représentation schématique éclatée d'un dispositif DGT	12
Figure I.2 : Représentation graphique du gradient de concentration établi à l'état stationnaire au sein d'un dispositif DGT en contact avec une solution	13
Figure I.3 : Illustration des informations renvoyées par un échantillonnage ponctuel et passif.	16
Figure I.4 : La fraction labile ne représente qu'une partie de la fraction dissoute	17
Figure I.5 : Profil de l'accumulation dans le gel récepteur du dispositif DGT. Avant la saturation complète de la phase, l'accumulation est ralentie et la linéarité n'est plus respectée.	19
Figure I.6 : Représentation schématique de coupe du dispositif DGT avec la présence d'une couche limite de diffusion	21
Figure I.7 : Représentation schématique du modèle cinétique proposé par Uher et al. 2012 [11].....	25
Figure I.8 : Photo et représentation schématique d'une cellule de diffusion.....	27
Figure I.9 : Diagramme E-pH du Cr, la zone bleue correspond au domaine de pH usuels des eaux naturelles. Adapté de McNeill et al. (2012) et Kotas et Stasicka (2000) [93,123].....	36
Figure II.1 : Schéma de principe de la détermination expérimentale de D_{eff}	48
Figure III.1. f_e values for different levels of Chelex® disc load. Error bars represent two standard deviations.	60
Figure III.2. f_e values against eluent volumes (1, 2, 5 and 10 mL). The dotted circle indicates values for "conventional" elution conditions. Error bars represent two standard deviations...61	61
Figure III.3. f_e values against HNO ₃ concentration (0.1, 1, 5 and 15 M). The dotted circle indicates values for "conventional" elution conditions. Error bars represent two standard deviations.	62
Figure III.4. f_e values after 1, 4, 8, 24, 48 and 120 h elution. The dotted circle indicates values for "conventional" elution conditions. Error bars represent two standard deviations.....	63
Figure III.5. f_e values determined with two Chelex-100® grain sizes. Error bars represent two standard deviations.	64
Figure III.6. Decisional tree for choosing elution procedure for Chelex® binding layer and recoveries.....	66
Figure IV.1. Example of accumulation curves for determination of Cd effective diffusion coefficient with 28 days fouled membranes from (A) Conventional river or (B) WWTP impacted river.....	77
Figure IV.2. Decrease of the effective diffusion coefficient (D_{eff}) at pH ~5.4 using fouled membranes exposed for 14 days and 28 days in four different freshwaters. A star indicates a statistically significant decrease ($p < 0.05$).	80

Figure IV.3. Photographs of the DGTs assembled with fouled membranes exposed in the Conventional river for 14 days (a) and 28 days (b) and for 14 days in the WWTP impacted river (c), the Peatland impacted river (d) and the Pond (e).	81
Figure IV.4. Scanning electron microscopy (SEM) images of fouled membranes exposed for 28 days in the Conventional river (a), the WWTP impacted river (b), the Peatland impacted river (c) and the Pond (d).....	81
Figure IV.5. Elemental composition of fouled membrane exposed for 28 days in the Conventional river revealed by X-ray microanalysis (SEM-EDS). 1- Organic coating, 2-6 – mineral deposits composed of Si, O, Al, Mn, Na, K, Ca, Mg, Fe elements.....	82
Figure IV.6. Absorbance measured at 254 nm and corrected considering the dilution of the extract.	83
Figure IV.7. Elemental composition (Al, Fe and Mn) of fouling after membranes retrieval from the four natural waters following 14 and 28 days of exposure.....	83
Figure IV.8. Density of quantifiable elements (As, Cd, Cu, Pb) in fouled membranes (14- or 28-day exposure in four different natural waters) after laboratory determination of $Deff$	84
Figure IV.9: Correlation between the decrease of $Deff$ for Pb and parameters analyzed in fouled membranes after exposure in natural waters: density of Al (A), Fe (B), Mn (C) and extractable organic matter (D).	86
Figure IV.10. $Deff$ scenarios S_{min} and S_{max} selected to encompass real CDGT. $Deff_{14dfouled}$ and $Deff_{28dfouled}$ represent the $Deff$ values determined using respectively 14-day and 28-day deployed membranes.	87
Figure IV.11: Preliminary flowchart indicating the expected accuracy of quantification by exposure of DGTs for four weeks in natural waters.	90
Figure V.1: Procedure for the selective recovery of Cr(III) and Cr(VI) from Zr binding gels. ...	98
Figure V.2: Mass of Cr(III) and Cr(VI) transferred by diffusion to the receptor compartment versus exposure time (pH 5, 20°C).....	101
Figure V.3: Accumulation of Cr(III) and Cr(VI) on Zr binding gels as a function of exposure concentration and time. Dashed lines represent theoretical values calculated from Eq. 1. .	104
Figure V.4: Effect of pH on the binding of Cr(III) and Cr(VI).....	105
Figure V.5: Effect of pH on the ratio C_{DGT} to dissolved Cr(III) or Cr(VI) concentration (C_{sol}). Dotted lines indicate the 10 % accuracy zone.	106
Figure V.6: Effect of ionic strength on the ratio C_{DGT} / C_{sol} . Dotted lines indicate the 10 % accuracy zone.	106
Figure V.7: Effect of sulfate concentration on the ratio C_{DGT} / C_{sol} for Cr(VI). Dotted lines indicate the 10 % accuracy zone.	107
Figure V.8: C_{DGT} to dissolved Cr(III) or Cr(VI) concentration (C_{sol}) ratios obtained with Zr-DGT and Chelex-DGT exposed in natural water spiked with two different Cr(III)/Cr(VI) ratios. Dotted lines indicate the 10 % accuracy zone.	108
Figure V.9: Conceptual scheme of the environmental application domain expected from Zr-DGT combined with selective elution for chromium speciation.	109

Figure V.10 : Exemple de précautions à prendre aux différentes étapes de la méthode.....114



Table des tableaux

Tableau I.1 : Phases réceptrices utilisées en DGT et éléments traces associés échantillonnés (adapté de Price 2013 [44]).....	14
Tableau I.2 : Coefficients de diffusion ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à 25°C reportés dans la littérature, déterminés selon les deux méthodes.	30
Tableau I.3 : Deux méthodes pour calculer m.....	33
Tableau I.4 : Phases réceptrices et stratégies mises en place pour la spéciation du Cr par la technique DGT	38
Tableau II.1 : Réactifs utilisés.....	40
Tableau II.2 : Sels utilisés pour les solutions d'éléments traces.....	41
Tableau II.3 : Appareils.....	41
Tableau II.4 : Les différentes techniques DGT utilisées et leur application	42
Tableau II.5 : Les différentes conditions d'éluion utilisées. Les valeurs soulignées correspondent aux conditions de référence.	47
Tableau II.6 : Conditions de force ionique (I), pH et concentration en sulfates appliquées. Les valeurs soulignées représentent les conditions de référence.....	51
Table III.1. $\text{Fe} \pm$ standard deviation determined under "conventional" elution conditions.....	59
Table III.2. Statistical information from literature (including this study) on Fe values determined following similar elution conditions (1 mL of 1 M HNO_3 for 8-24 h). n is the number of values.....	65
Table IV.1. Minimum and maximum values recorded over the 28-days field deployment ($n=4$ for Conventional river and $n=3$ for the other sites)	76
Table IV.2: Pearson correlation matrix determined with the Least Square method with the four variables: density of Al, Mn and Fe, and absorbance at 254 nm.....	86
Table IV.3: Minimal and maximal errors on the calculation of CDGT when fouling is not considered in the case of a 28-day DGT exposure in the Conventional river	88
Table V.1: Primary composition of the subsurface runoff. χ stands for electrical conductivity (corrected to 20°C) and DOC for dissolved organic carbon.	100
Table V.2: Diffusion coefficients determined in diffusive gels at various pH (mean \pm SD, $n=3$, corrected to 25°C).	101
Table V.3: Mean (\pm SD) percentage of Cr(VI) and Cr(III) recovered after elution with NaOH.	101
Table V.4: Percentage of Cr(VI) and Cr(III) recovery during the selective NaOH elution step (mean \pm SD).....	102
Table V.5: Percentage of Cr(VI) and Cr(III) recovery during the selective elution step performed after different storage conditions (mean \pm SD, $n = 4$).....	103

Table des matières

Introduction	7
Chapitre I. Synthèse bibliographique	11
I.1. La technique DGT	11
I.1.1. Historique et utilisation	11
I.1.2. Théorie	11
I.1.3. Les différents échantillonneurs DGT	13
I.1.4. Une méthode avantageuse par rapport aux méthodes traditionnelles	15
I.2. Limites de la technique DGT	18
I.2.1. Validité des hypothèses du modèle	18
I.2.2. Influence des facteurs environnementaux	22
I.2.3. Incertitude des paramètres à déterminer	27
I.3. Développement de l'outil DGT : les évolutions	34
I.3.1. Les évolutions récentes	34
I.3.2. Analyse de la spéciation rédox par la technique DGT	35
Chapitre II. Matériel et méthode	39
II.1. Protocoles généraux	39
II.1.1. Matériel et qualité des réactifs	39
II.1.2. Les différents types d'échantillonneurs	41
II.1.3. Préparation des gels diffusifs et des gels récepteurs Chelex et Zr	42
II.1.4. Démontage et récupération de l'analyte	43
II.1.5. Analyses ET-AAS et ICP-MS	44
II.2. Détermination des paramètres de calibration	45
II.2.1. Le coefficient de diffusion	45
II.2.2. Le facteur d'éluion	46
II.3. Évaluation de l'influence de l'encrassement des filtres	47
II.3.1. Déploiement des filtres dans 4 eaux naturelles	47
II.3.2. Détermination de D_{eff}	48
II.3.3. Caractérisation des dépôts	48
II.4. Évaluation de l'échantillonneur à base d'oxyde de zirconium (DGT-Zr) pour la spéciation rédox du Cr	50
II.4.1. Séparation et récupération du Cr(III) et du Cr(VI)	50
II.4.2. Mesure des coefficients de diffusion	50
II.4.3. Capacité du gel récepteur	50
II.4.4. Influence de la force ionique, du pH et de la présence d'ions sulfate	50
II.4.5. Application de la méthode sur une eau naturelle	51
Chapitre III. Fiabilisation de l'éluion des gels récepteurs (Chelex®)	53
III.1. Introduction	53
III.2. Publication : « Improving elution strategies for Chelex®-DGT passive samplers »	54
1 Introduction	55
2 Material and methods	57
2.1 General procedures	57
2.2 Chelex® binding discs preparation	57
2.3 Binding discs load	58
2.4 Elution experiments	58
2.5 Element analysis by ICP-MS	58

2.6	Elution factor (f_e) determination.....	59
3	Results	59
3.1	Recovery under “conventional conditions”	59
3.2	Effect of disc loading.....	60
3.3	Effect of elution volume	61
3.4	Effect of eluent concentration	62
3.5	Effect of elution time	63
3.6	Effect of Chelex® grain size	64
4	Discussion	64
4.1	Behavior of trivalent elements Al(III) and Cr(III)	64
4.2	Improving accuracy by using better suited elution factors	65
4.3	Optimizing elution procedure	66
4.4	Improving accuracy when using standard elution factors	67
III.3.	Conclusion intermédiaire.....	68
Chapitre IV. Influence de l’encrassement des membranes filtrantes sur la quantification d’éléments traces métalliques et métalloïdes		
		71
IV.1.	Introduction.....	71
IV.2.	Publication : « Key role of the sorption process in alteration of metal and metalloid quantification by fouling development on DGT passive samplers ».....	72
1	Introduction.....	73
2	Materials and methods.....	75
2.1	General procedures	75
2.2	DGT preparation.....	75
2.3	Membrane fouling procedure in natural waters	75
2.4	Effective diffusion coefficient determination	76
2.5	DGT sampler analysis	78
2.6	Membrane fouling characterization	78
2.7	Statistical tests.....	79
3	Results	79
3.1	Effective diffusion coefficient alteration by fouling	79
3.2	Macroscopic and microscopic observation of fouling	80
3.3	Chemical composition of fouling	82
3.4	Trace element content of fouling after laboratory experiments	84
4	Discussion	85
4.1	Sorption is the key process in alteration of element accumulation	85
4.2	Quantification of trace elements following field deployment	86
4.3	Identifying biased quantification following field deployments in natural freshwaters.....	88
IV.3.	Conclusion intermédiaire	91
Chapitre V. Développement d’un échantillonneur DGT pour la mesure de la spéciation Cr(III)/Cr(VI) dans des eaux de rivières		
		93
V.1.	Introduction.....	93
V.2.	Publication : « Simultaneous measurement of Cr(III) and Cr(VI) in freshwaters with a single Diffusive Gradients in Thin Films device »	94
1	Introduction.....	95
2	Material and methods	96
2.1	General procedures	96

2.2	DGT preparation.....	97
2.3	Diffusion coefficient measurement.....	97
2.4	Selective Cr(VI) and Cr(III) recovery procedures	97
2.5	Tentative of Cr(III) elution by HNO ₃	98
2.6	Chromium analysis and DGT calculation	99
2.7	Effective binding capacity of Zr gels.....	99
2.8	Influence of pH, ionic strength and sulfates on Cr quantification	99
2.9	Application to natural water.....	100
3	Results and discussion	100
3.1	Determination of diffusion coefficients	100
3.2	Optimization of NaOH concentration for the selective elution of Cr(VI)	101
3.3	Performance of the selective elution step	101
3.4	Cr(III) recovery.....	102
3.5	Influence of storage time and temperature on Cr(VI) and Cr(III) recovery ..	102
3.6	Effective capacity of Zr binding gels.....	103
3.7	Effect of pH, ionic strength and sulfate on chromium quantification	104
3.8	Application to natural water.....	107
3.9	Expected environmental application domain of the method	108
4	Conclusions	109
V.3.	Conclusion intermédiaire	110
	Conclusion et discussion	113
	Références bibliographiques	123
	Annexes	135



Fiabilisation de la quantification des éléments traces cationiques et anioniques par la technique d'échantillonnage passif DGT en milieu aquatique naturel

La technique d'échantillonnage passif DGT (« Diffusive Gradients in Thin Films ») possède de nombreux avantages (intégration des variations temporelles, abaissement des limites de quantification) qui font d'elle une méthode prometteuse pour une utilisation en réseaux de mesure pour quantifier les éléments traces dans les eaux naturelles. Cependant, il existe encore des zones d'ombre qui constituent des freins à son utilisation dans un contexte réglementaire. Ce travail a donc pour objectif d'identifier des biais potentiels et ainsi contribuer à fiabiliser la méthode. Cette étude montre que l'obtention d'un résultat avec une incertitude minimisée doit passer par la détermination expérimentale des facteurs d'éluion ; cependant, l'utilisation d'une valeur standard de 0,8 pour le Cr(III) et de 0,85 pour Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) est proposée afin d'alléger les manipulations tout en conservant une incertitude raisonnable (<10%). L'étude de l'influence de l'encrassement des dispositifs DGT a montré que la sorption des cations Cd(II), Cu(II) et Pb(II) sur les filtres encrassés affectent respectivement peu, modérément et fortement leur accumulation dans les échantillonneurs et donc leur quantification. Des durées d'exposition de moins d'une semaine sont alors préconisées pour ces éléments. En revanche, l'encrassement a eu un impact négligeable sur le Ni(II) et sur les oxyanions As(V), Cr(VI), Sb(V) et Se(VI). Enfin, une méthode de quantification simultanée du Cr(III), essentiel à la vie, et du Cr(VI), toxique, a été développée en vue d'améliorer l'évaluation de la toxicité d'une eau. Un unique échantillonneur DGT fixe les deux formes tandis qu'elles sont ensuite sélectivement séparées par une étape d'éluion. Cette méthode est robuste sur une large gamme de forces ioniques et de concentrations en sulfate mais sur une gamme de pH plus restreinte ne couvrant pas toutes les eaux naturelles (4 à 6).

Mots-clés : DGT, Échantillonnage passif, Éluion, Encrassement, Biofilm, Spéciation

Increasing the reliability of the DGT technique for quantifying cationic and anionic trace elements in natural water

The passive sampling DGT technique (Diffusive Gradients in Thin Films) has a lot of benefits (time-weighted average concentrations, low limits of quantification) and would therefore be a useful tool for monitoring studies to quantify trace elements in natural water. However, there are still some limitations and grey areas that put the brakes on the development of the method for regulatory applications. The aim of this work is to identify potential biases and contribute to increase the method reliability. This study shows that a minimized uncertainty on results can be obtained only if elution factors are experimentally determined; however, standard values of 0.8 for Cr(III) and 0.85 for Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) are suggested to reduce manipulations while keeping reasonable uncertainty (<10%). Studying the influence of fouling developed on DGT devices showed that the sorption of cations Cd(II), Cu(II) and Pb(II) had, respectively, a slight, moderate and strong impact on their accumulation in DGT samplers and therefore on their quantification. Samplers should then be deployed for less than one week. In contrast, fouling had a negligible impact on oxyanions As(V), Cr(VI), Sb(V) and Se(VI). Finally, a method was developed to simultaneously quantify both Cr oxidation states naturally occurring in natural waters, which are Cr(III), essential to life, and Cr(VI), toxic. Both forms are accumulated in a single DGT sampler before being selectively separated during an elution step. This method is robust for wide ranges of ionic strengths and sulfate concentrations but for a narrower range of pH (4 to 6).

Keywords: DGT, Passive sampling, Elution factors, Fouling, Biofouling, Speciation

