

Université de Limoges

**ED 614 - Chimie , Environnement, Géosciences, Agrosiences
(CEGA)**

Laboratoire PEIRENE - EA7500 - URA IRSTEA

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

Présentée et soutenue par
Anne-Lise POMMIER

Le 9 octobre 2020

**Altération de la diffusion et de la fixation des métaux/métalloïdes au
sein d'un échantillonneur passif de type DGT, mécanismes et
impacts sur les performances de quantification**

Thèse dirigée par Gilles GUIBAUD et Stéphane SIMON

JURY :

Rapporteurs

M. Gabriel BILLON, Professeur, Université de Lille

M. Jean-Marie MOUCHEL, Professeur, Sorbonne Université

Examineurs

Mme. Véronique DELUCHAT, Professeur, Université de Limoges

M. Gilles GUIBAUD, Professeur, Université de Limoges

Mme. Florence PANNIER, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour

M. Stéphane SIMON, Maître de conférences, Université de Limoges

Invité

M. Rémy BUZIER, Maître de conférences, Université de Limoges



A mes grands-parents de Sauviat et de Vierzon,

« Cela semble toujours impossible jusqu'à ce qu'on le fasse. »
Nelson Mandela

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement d'une aventure de 3 ans qui a impliqué de nombreuses personnes que je souhaite remercier.

Je voudrais tout d'abord remercier mon trio d'encadrants de thèse, Gilles GUIBAUD, Stéphane SIMON et Rémy BUZIER pour m'avoir fait confiance du début jusqu'à la fin de la réalisation de ma thèse.

Gilles, merci pour ta supervision et tes encouragements à chaque retour sur mon travail. Stéphane, merci pour tes nombreuses explications analytiques et pour avoir pris le temps avec moi de passer des heures devant les appareils d'analyses et pour m'avoir aidée à exploiter des tableaux de résultats. Rémy, merci pour m'avoir appris la technique DGT ainsi que toutes ses subtilités. Merci également pour ton soutien moral et pour ta disponibilité.

Je tiens aussi à remercier le directeur du laboratoire PEIRENE Michel BAUDU et l'ensemble du laboratoire pour m'avoir si bien accueillie. Merci Patrice pour les nombreuses journées sur l'ICP et pour t'être toujours intéressé à mon travail. Merci Julie, j'ai beaucoup apprécié partager le labo avec toi. Merci au trio Lourdes, Karine et Manue pour votre bonne humeur. Merci aux anciens doctorants Robin et Matthias pour votre aide. Merci aux doctorants en fin de thèse Diep, Maya, Noel, Eloi, Sylvain et bon courage à vous pour la dernière ligne droite. Merci Juliette et Rachel pour votre assistance pour ma soutenance et bon courage à vous pour la suite de votre thèse. Merci aux autres personnes du laboratoire qui ont croisé mon chemin.

Je remercie également le jury, Gabriel BILLON et Jean-Marie MOUCHEL pour avoir accepté de rapporter mon manuscrit. Merci à Véronique DELUCHAT et Florence PANNIER pour avoir examiné mon travail. J'ai particulièrement apprécié votre retour positif et vos remarques scientifiques très intéressantes.

Je souhaiterais également remercier les financeurs de mes travaux de thèse : la région Nouvelle-Aquitaine et la Chaire d'Excellence « Grande Retenue et Qualité des Eaux ».

Merci aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ma thèse. Merci à ma famille d'être venue me soutenir et pour vos nombreuses félicitations durant le weekend de ma soutenance. Merci à mes neveux Hugo, Jules et Louis et leurs parents d'avoir fait un si long voyage pour tata Anne-Lise. Merci à mes parents d'avoir fait de moi ce que je suis et pour votre soutien durant mes études. Un dernier merci spécialement pour ma maman qui est mon exemple de combat et de persévérance.

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/>



Table des matières

Liste des abréviations.....	12
Introduction	13
Partie I. Synthèse bibliographique	15
I.1. Les éléments traces dans les milieux aquatiques.....	15
I.1.1. Origines.....	15
I.1.2. Impact environnemental	15
I.1.3. Importance de la spéciation.....	16
I.1.3.1. Spéciation des éléments présentant une forme redox principale.....	17
I.1.3.2. Spéciation des éléments pouvant présenter plusieurs formes redox	18
I.2. Echantillonnage par DGT.....	19
I.2.1. Généralités sur les principes d'échantillonnage en milieu naturel	19
I.2.2. Principe de l'outil	20
I.2.2.1. Détermination des coefficients de diffusion	22
I.2.2.2. Les phases fixantes	24
I.2.2.3. Les gels diffusifs	28
I.2.3. Détermination de la spéciation redox par DGT	29
I.2.3.1. Présentation des méthodes.....	30
I.2.3.1.1. Méthode par échantillonnage sélectif.....	30
I.2.3.1.2. Méthode par séparation sélective	31
I.2.3.2. Application à divers éléments.....	32
I.2.3.2.1. Chrome.....	32
I.2.3.2.2. Arsenic	34
I.2.3.2.3. Antimoine	36
I.2.3.2.4. Sélénium	36
I.3. Limites et problèmes.....	37
I.3.1. Phénomène à l'interface solution/DGT	37
I.3.1.1. Couche de diffusion limite et aire effective de diffusion	37
I.3.1.1.1. Couche limite de diffusion.....	37
I.3.1.1.2. Aire effective d'échantillonnage	38
I.3.1.1.3. Impacts.....	38
I.3.1.2. Formation de biofilm à la surface du DGT	39
I.3.1.2.1. Nature du biofilm	39
I.3.1.2.2. Impact sur l'accumulation des éléments	40
I.3.1.2.3. Impact sur la quantification des éléments	40
I.3.2. Effet de la force ionique.....	41
I.3.2.1. Effets observés	41
I.3.2.2. Phénomènes mis en jeu.....	42
I.3.2.2.1. Diffusion du contre-ion de la phase fixante	42
I.3.2.2.2. Interactions avec des charges locales du gel diffusif.....	42
I.3.2.2.3. Effet Donnan	43
I.4. Objectifs de la thèse	44
Partie II. Matériel et méthode.....	45
II.1. Généralités	45
II.1.1. Procédures génériques.....	45
II.1.2. Préparation des solutions d'exposition.....	45

II.2. Préparation des échantillonneurs DGT	47
II.2.1. Préparation des gels diffusifs à base d'APA	47
II.2.2. Préparation des gels diffusifs et des phases fixantes à base d'AGA	48
II.2.3. Montage des échantillonneurs DGT.....	48
II.3. Exploitation des échantillonneurs	49
II.3.1. Récupération de l'analyte	49
II.3.2. Minéralisation des phases fixantes	49
II.3.3. Elution des phases fixantes et des gels diffusifs	49
II.3.4. Détermination des coefficients de diffusion.....	50
II.4. Evaluation de la phase à base de silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl.....	51
II.4.1. Etude de la sélectivité.....	51
II.4.2. Détermination de la capacité d'accumulation	51
II.4.3. Distribution du sélénium au sein de l'outil DGT.....	52
II.5. Etude de l'effet du pH et de la force ionique	52
II.6. Analyse des éléments traces	52
II.6.1. Spectrométrie d'absorption atomique à four graphite.....	53
II.6.2. Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif.....	53
II.6.3. Chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de fluorescence atomique	54
II.7. Statistiques	54
Partie III. Evaluation d'une phase fixante à base de silice mercapto fonctionnalisée pour l'échantillonnage sélectif par DGT de Se ^{IV}	55
III.1. Introduction	56
III.2. Material and methods.....	58
III.2.1. General procedures.....	58
III.2.2. DGT samplers preparation and handling	58
III.2.3. Diffusion coefficient measurement.....	59
III.2.4. Uptake selectivity.....	59
III.2.5. Accumulation over time	60
III.2.6. Influence of pH and ionic strength	60
III.2.7. Selenium distribution in DGT layers.....	60
III.2.8. Selenium analysis and DGT calculation.....	60
III.2.9. Statistical analysis	60
III.3. Results.....	61
III.3.1. Selectivity of the mercapto-functionalized binding phase	61
III.3.2. Determination of diffusion coefficients	61
III.3.3. Accumulation over time	62
III.3.4. Influence of pH and ionic strength	62
III.4. Discussion	63
III.5. Conclusions	66
Partie IV. Impact des faibles forces ioniques sur l'échantillonnage DGT utilisant des gels diffusifs standards APA : effet du pH et des analytes.....	67
IV.1. Introduction.....	69
IV.2. Material and methods	70
IV.2.1. General procedures	70
IV.2.2. Diffusive gels and DGT devices	71
IV.2.3. Elements flux across the diffusive gel investigation	71
IV.2.3.1. DGT method.....	71

IV.2.3.2. Diffusion cell method	71
IV.2.3.3. Complementary experiment.....	72
IV.2.4. Element analysis and quality control	72
IV.2.5. Calculations and statistical analysis	72
IV.3. Results and discussion	74
IV.3.1. Cationic species.....	74
IV.3.2. Anionic species	75
IV.3.3. DGT sampling alteration mechanism.....	76
Partie V. Etude de l'effet de la force ionique sur l'échantillonnage de cations : cas des éléments trivalents	80
5.1. Introduction	80
5.2. Résultats.....	81
5.2.1. Impact de la force ionique sur la quantification des éléments	81
5.2.2. Analyse des gels diffusifs	82
5.2.2.1. Gel diffusif AGA	83
5.2.2.2. Gel diffusif APA.....	83
5.3. Conclusion	84
Bilan impact des faibles forces ioniques	86
Conclusion	87
Références bibliographiques	90

Table des illustrations

Figure I.1 : Diagramme potentiel en fonction du pH du sélénium en milieu aqueux [23]	18
Figure I.2 : Diagramme potentiel en fonction du pH du chrome en milieu aqueux [24].....	19
Figure I.3 : Schéma du dispositif DGT	21
Figure I.4 : Gradient de concentration le long du gel diffusif	22
Figure I.5 : Méthode de spéciation par la technique DGT	30
Figure I.6 : Gradients de concentration le long de la couche totale de diffusion (gel diffusif + CLD).....	38
Figure I.7 : Représentation des voies de diffusion au sein de l'outil DGT : (a) diffusion supposée d'après l'Équation I-4, (b) diffusion réelle en prenant en compte la diffusion latérale aux abords de la fenêtre d'exposition [78].....	38
Figure I.8 : Répartition des anions et cations à l'interface solution/gel diffusif : (a) stade initial, (b) équilibre basé sur la diffusion résultant des gradients de concentration et (c) équilibre basé sur l'électroneutralité résultant des gradients électriques (avec en vert les contre-ions des charges négatives du gel diffusif, par exemple Na ⁺ , en gris les cations et en jaune les anions présents dans la solution d'exposition)	43
Figure III.1 : Homogeneity of the 3-Mercaptopropyl-functionalized silica dispersion in binding gel in agarose (left) or in polyacrylamide (right)	58
Figure III.2 : Accumulation of Se ^{IV} in the DGT device <i>versus</i> product of Se ^{IV} concentration and exposure time (Ct) (dashed line: theoretical mass calculated according to Equation III-3). ...	62
Figure III.3 : Effects of ionic strength (a) and pH (b) on the amount of selenite accumulated by DGT devices.	63
Figure III.4 : Coloration observed on the DGT devices and on the corresponding diffusive (folded) and binding gels (bottom layer) after deployment in a concentrated solution of Se ^{IV} 65	
Figure IV.1 : Distribution of anions and cations at the diffusive gel/solution interface: (a) at initial state, (b) if the diffusion allows an even repartition of concentrations and (c) if the ions migrate to respect the electroneutrality (the green cations are the initial counter-ions of the negatives charges of the diffusive gel, e.g. Na ⁺ , the grey cations and yellow anions correspond to the analytes of the solution).....	70
Figure IV.2 : C _{DGT} /C _{sol} ratios for cations at pH 4, 6 and 8 for 10 ⁻⁴ and 10 ⁻² mol L ⁻¹ ionic strengths	74
Figure IV.3 : C _{DGT} /C _{sol} ratios for anions at pH 4, 6 and 8 for 10 ⁻⁴ and 10 ⁻² mol L ⁻¹ ionic strengths	75
Figure IV.4: Ratios of the effective diffusion coefficients of cations (D _{eff}) obtained at 10 ⁻⁴ and 10 ⁻² mol L ⁻¹ ionic strengths.....	76
Figure V.1 : Rapport C _{DGT} /C _{sol} en Cu ^{II} à différentes forces ioniques pour les gels APA et AGA, à pH 4	81
Figure V.2 : Rapport C _{DGT} /C _{sol} en Al ^{III} et Cr ^{III} à différentes forces ioniques pour les gels APA et AGA, à pH 4	82

Figure V.3 : Quantité dans le gel diffusif AGA (μg) pour Cu^{II} , Al^{III} et Cr^{III} à différentes forces ioniques.....	83
Figure V.4 : Quantité dans le gel diffusif APA (μg) pour Cu^{II} , Al^{III} et Cr^{III} à différentes forces ioniques.....	84

Table des tableaux

Tableau I.1 : Exemple de distribution simplifiée (en %) des formes de cadmium à pH 7 et 9 dans une eau douce naturelle et dans une eau de mer en considérant l'absence de matières organiques [21].....	18
Tableau I.2 : Phases fixantes utilisées en DGT pour les éléments traces et leurs conditions de déploiement [35].....	27
Tableau I.3 : Synthèse des méthodes et éléments pour lesquels la spéciation redox a été développée avec la technique DGT	32
Tableau.I.4 : Propriétés des phases pour la spéciation du chrome par échantillonnage sélectif	33
Tableau I.5 : Propriétés des phases pour la spéciation de l'arsenic par échantillonnage sélectif	35
Tableau I.6 : Propriétés d'une phase pour l'échantillonnage sélectif de Sb ^{III}	36
Tableau I.7 : Propriétés d'une phase pour l'échantillonnage sélectif du Se ^{IV}	36
Tableau I.8 : Exemples d'effets observés sur l'échantillonnage des cations et des anions à faible force ionique (10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	41
Tableau II.1 : Les éléments étudiés et leurs sels correspondants	46
Tableau II.2 : Les différentes configurations d'échantillonneurs DGT utilisés.....	47
Tableau II.3 : Conditions d'élution des différentes phases étudiés.....	49
Tableau II.4 : Valeurs de Fe utilisés dans ce manuscrit	50
Tableau II.5 : Limites de quantification des éléments étudiés en ICP-MS	53
Table III.1 : Percentage of Se ^{IV} or Se ^{VI} accumulated in the binding gels and the agarose control gels (mean ± S _m , n = 3).....	61
Table III.2 : Diffusion coefficients in the diffusive gel determined at various pH values and corrected to 25 °C (mean ± S _m , n = 3)	61
Table III.3 : Selenium quantified in the digested binding and diffusive gels from DGT or control devices (mean ± S _m , n = 3) and expected amount (calculated using Equation III-3).	65
Table IV.1 : Diffusion coefficients values in APA gels at 20 °C used in this study.	73
Table IV.2 : Elements speciation according to studied pH and ionic strengths as calculated by Visual Minteq software, values correspond to the percentage of each individual species in the dissolved content (the percentage of dissolved element is given for Cu and Pb since they could precipitate in some conditions)	78
Tableau V.1 : Synthèse des principaux résultats à faible force ionique pour les deux natures de gels	86

Liste des abréviations

AGA	Agarose
APA	Polyacrylamide réticulé avec un dérivé de l'agarose
BIS	Polyacrylamide réticulé avec du bis-acrylamide
CLD	Couche Limite de Diffusion
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DGT	<i>Diffusive Gradients in Thin film</i>
ET	Élément Trace
EUP	Eau UltraPure
GF-AAS	Spectrométrie d'Absorption Atomique à Four Graphite
HPLC-AFS	Chromatographie Liquide Couplée à la Spectroscopie de Fluorescence Atomique
ICP-MS	Spectrométrie de Masse avec Plasma à Couplage Inductif
LD	Limite de Détection
LQ	Limite de Quantification
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PC	Polycarbonate
PES	Polyethersulfone
UPW	Ultrapure Water
NQE	Norme de Qualité Environnementale
MOPS	3-morpholino-1-propanesulfonique
TEMED	Tétraméthylènediamine

Introduction

Le milieu aquatique est souvent défini comme le réceptacle ultime de la pollution chimique, notamment des éléments traces (ET) métalliques et métalloïdes.

Cette contamination peut être problématique pour la santé humaine et pour les organismes aquatiques car la présence d'ET dans le système aquatique peut impacter les ressources en eau potable et la biodiversité des espèces aquatiques. C'est pourquoi une Directive Cadre sur l'Eau (DCE) a été mise en place (2000/60/EC). Ce contexte réglementaire a pour objectif de prévenir et de réduire la pollution des eaux. Pour cela la directive a dressé une liste de 145 substances prioritaires avec des valeurs seuils réglementaires appelées normes de qualité environnementale (NQE). Parmi ces substances deux catégories sont présentes. Une grande majorité des substances concerne les polluants organiques. Cependant, huit substances inorganiques sont inscrites sur la liste possédant une NQE : l'arsenic, le cadmium, le cuivre, le chrome, le mercure, le nickel, le plomb et le zinc [1].

La surveillance des milieux aquatiques vis-à-vis de leur contamination en micropolluants est cependant confrontée à la variabilité temporelle de leurs concentrations. Par ailleurs, les éléments recherchés sont souvent présents à l'état de traces et donc faiblement concentrés dans le milieu aquatique, généralement de l'ordre de quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ainsi, quelques prélèvements ponctuels effectués au cours de l'année ne donnent pas toujours une évaluation satisfaisante de la qualité de l'eau. L'échantillonnage passif semble être une méthode fiable pour effectuer le suivi de la qualité de l'eau afin d'évaluer l'impact environnemental. En effet, cette méthode présente de nombreux avantages. Elle consiste à déployer un dispositif directement dans le milieu pendant une durée variable de quelques jours à plusieurs semaines. Le dispositif va accumuler l'élément ciblé sur le terrain permettant, d'une part, d'intégrer les variations temporelles et, d'autre part, de pré-concentrer l'élément cible donc d'améliorer la sensibilité lors de l'analyse.

Plusieurs types d'échantillonneurs existent suivant la nature du composé à échantillonner. La technique utilisée pour l'échantillonnage des métaux/métalloïdes est l'outil *Diffusive Gradient in Thin film* (DGT) [2].

Depuis son développement en 1994, la technique DGT a été largement étudiée et utilisée dans différents milieux. Comme tout outil d'analyse, la qualité de la quantification ne peut être assurée que si les conditions d'applications respectent l'ensemble des aspects fondamentaux qui contrôlent son fonctionnement. Ce travail de thèse a pour objectif de présenter certains biais engendrés par un non-respect de ces différents aspects. Un des aspects concernera la fixation irréversible dans les conditions environnementales de l'élément cible sur la phase fixante. L'autre volet sera consacré à l'étude des origines des erreurs de quantification des ET cationiques ou anioniques dans les eaux faiblement minéralisées (i.e. à des forces ioniques inférieures à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), ce qui correspond en général aux eaux rencontrées sur des géologies de socles comme dans le Massif-Central français ($\text{CE} < 100 \mu\text{S.cm}^{-1}$).

Le manuscrit est composé de cinq chapitres.

Le chapitre I est une synthèse bibliographique qui permet de détailler le principe de l'échantillonnage par DGT. Elle présente également les limites d'applications connues.

Le chapitre II est une présentation des conditions expérimentales, du matériel et des méthodes utilisées, de la préparation des expérimentations jusqu'à l'étape d'analyse.

Le chapitre III présente, sous forme d'un article publié dans Talanta, l'évaluation d'une phase fixante pour l'échantillonnage sélectif du Se^{IV} par la technique DGT.

Le chapitre IV est une étude sur l'impact des faibles forces ioniques sur l'échantillonnage DGT en utilisant des gels diffusifs standard. Il est présenté sous forme d'une publication acceptée dans Talanta.

Le chapitre V est une suite du chapitre IV car il concerne également l'échantillonnage DGT à faible force ionique. Il permet d'étendre les travaux aux cations trivalents et à deux natures de gels diffusifs. Cette partie présente des résultats qui ont fait l'objet d'une présentation orale lors de la DGTconference de 2019 (Vienne, Autriche).

Partie I. Synthèse bibliographique

I.1. Les éléments traces dans les milieux aquatiques

Les ET, parviennent dans les milieux aquatiques par des phénomènes naturels ou anthropiques. Compte tenu de leur toxicité souvent importante, ils peuvent altérer la qualité des milieux aquatiques même lorsqu'ils sont présents à l'état de traces. Etant donné la multitude de métaux/métalloïdes concernés, les exemples présentés ci-dessous concerneront majoritairement les éléments étudiés dans la partie expérimentale de ce manuscrit.

I.1.1. Origines

Les ET sont les 68 éléments chimiques naturellement présents dans la croûte terrestre à une concentration moyenne inférieure à 0,1% soit 1 000 ppm [3]. L'érosion de la croûte terrestre peut entraîner un enrichissement des cours d'eau en ET. En effet, les roches peuvent être altérées et désagrégées mécaniquement ou chimiquement par voie biotique ou abiotique par une attaque acide (ex. acide carbonique, acides humiques). Les dépôts atmosphériques peuvent être également une source naturelle d'ET pour les systèmes aquatiques. Par exemple, les éruptions volcaniques libèrent de nombreux éléments dans l'atmosphère (As, Cd, Cu, Pb, Se) [4] qui peuvent ensuite se déposer dans les milieux aquatiques.

L'apport d'ET dans le réceptacle aquatique peut également être d'origine anthropique. Depuis l'ère industrielle, les émissions anthropiques des ET (tels que Cd, Cu, Cr, Pb, Zn...) ont été multipliées par au moins trois selon l'élément [5]. Il existe deux natures d'apports anthropiques. La première correspond à l'introduction directe des ET dans les cours d'eau. La source majoritaire provient des rejets diffus et continus ou accidentels d'industries métallurgiques. En effet, l'utilisation de métaux dans l'industrie a augmenté au cours des cinquante dernières années, en raison de leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes (ex. ductilité, malléabilité, conductivité thermique et électrique).

La deuxième nature d'apport pour les milieux aquatiques correspond aux sources indirectes. Les ET sont disséminés dans l'air ou les sols par des activités anthropiques avant leur entrée dans le milieu aquatique. Par exemple, l'activité agricole par le biais d'utilisation d'engrais chimiques ou de compléments alimentaires pour les élevages (ex. Cu et Zn) [6], l'activité minière, la combustion d'énergies fossiles etc... contribuent à cette origine de contamination des milieux aquatiques.

I.1.2. Impact environnemental

Dans l'environnement aquatique, les ET sont présents classiquement à des concentrations de l'ordre de quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$. Néanmoins dans certaines zones polluées, ces concentrations peuvent atteindre quelques centaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Par exemple, la concentration en chrome dans les eaux naturelles est généralement de l'ordre de 0,3-0,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Cependant d'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), des concentrations élevées en chrome de 120 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ont été reportées en Afrique du Sud [7]. Un autre exemple concerne l'arsenic, il est généralement présent dans un milieu aquatique à une concentration de l'ordre de 1-2 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Cependant Chakraborty *et al.* [8] ont identifié des zones au Bangladesh ou en Inde contaminées en arsenic avec des concentrations allant jusqu'à 4 600 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Les ET peuvent se regrouper sous deux catégories vis-à-vis de leurs actions sur le vivant. La première contient les oligoéléments (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Sn, V, Zn). A l'état de

traces, ces éléments sont essentiels au fonctionnement de l'organisme vivant. A trop faible dose, un phénomène de carence est observable. A l'inverse, à trop forte dose, un phénomène de toxicité peut être présent pour certains éléments. La deuxième catégorie contient les ET non nécessaires au développement des organismes (As, Cd, Hg, Pb), toxiques quelle que soit leur concentration.

La présence de ces éléments toxiques dans les milieux aquatiques peut être problématique pour la production d'eau potable car cette dernière constitue une voie d'exposition pour l'homme. Par exemple, une concentration faible ou modérée en arsenic dans l'eau potable ($10\text{-}300\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) peut entraîner des problèmes neurologiques et respiratoires. Selon l'OMS, la concentration maximale recommandée dans l'eau potable est de $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [9]. Les éléments essentiels sont également concernés comme par exemple le cuivre, connu comme un élément essentiel du fait de sa présence dans les protéines. A forte dose ($200\ \text{mg}\cdot\text{kg}\cdot\text{jour}^{-1}$) il est considéré comme mortel chez l'homme. Selon l'OMS, la quantité maximale en cuivre est de $35\ \text{mg}\cdot\text{jour}^{-1}$ (soit $0,5\ \text{mg}\cdot\text{kg}\cdot\text{jour}^{-1}$) [10]. Un autre exemple concerne le sélénium, une dose de $0,85\ \text{mg}\cdot\text{jour}^{-1}$ peut entraîner une sélénose caractérisée par une perte et une fragilité des cheveux et des ongles et des anomalies du système nerveux. La quantité maximale recommandée par l'OMS est de $0,4\ \text{mg}\cdot\text{jour}^{-1}$ [10].

A l'inverse des polluants organiques, les ET une fois présents dans le milieu aquatique ne sont pas dégradables par voie biotique et/ou abiotique et sont majoritairement très faiblement volatils. Ils vont donc intégrer la chaîne trophique et s'accumuler dans les organismes vivants. La présence de ces éléments toxiques dans les milieux aquatiques peut également être problématique pour les organismes aquatiques, particulièrement pour les poissons juvéniles. En effet, la présence de métaux/métalloïdes dans un milieu aquatique peut impacter la croissance des poissons, et la diversité écologique [11]. Slominska *et al.* [12] ont exposé au laboratoire des larves de carpe commune dans une eau contenant du cuivre ($0,1$ et $0,2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et du plomb (1 et $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Les résultats ont montré un ralentissement du développement et de la croissance ainsi qu'une survie réduite des larves. De plus, Jezierska *et al.* [13] ont mis en évidence que les métaux peuvent s'accumuler dans les œufs de divers organismes et affecter leurs processus de développement.

Les ET peuvent interagir avec les composés présents dans le milieu aquatique. Cela conduit à une distribution d'ET sous différentes formes chimiques qui auront chacune un impact différent.

1.1.3. Importance de la spéciation

Les premières études sur la contamination par les ET portaient sur l'analyse d'un élément sous sa forme totale dans un échantillon mais cette information n'est pas suffisante. En effet, de nombreuses études ont montré que les impacts toxicologiques sont différents selon les formes chimiques d'un élément. Par exemple, Allen *et al.* [14] ont démontré l'importance de prendre en compte la spéciation des éléments pour déterminer la qualité de l'eau. C'est pourquoi la notion de spéciation est importante afin d'évaluer au mieux l'impact environnemental des ET.

Selon la définition officielle de l'IUPAC, la spéciation est la distribution d'un élément parmi ses différentes formes chimiques dans un échantillon ou sa complexation avec un ligand donné. L'analyse de la spéciation des éléments permet d'identifier et d'estimer quantitativement une

ou des formes chimiques d'un élément [15]. La spéciation doit être différenciée de la notion de fractionnement, qui est définie comme un processus de séparation des espèces en fonction des propriétés physiques (taille, solubilité) ou chimique (réactivité) [16].

Généralement, l'espèce sous forme d'ion libre est la forme la plus accessible, donc toxique si elle dépasse un seuil, pour les organismes aquatiques. La présence de ligands, conduisant à la formation de complexes, permet de réduire la concentration en ion libre et donc de diminuer l'accessibilité et donc potentiellement l'impact toxicologique [17].

La forme redox d'un élément est également un paramètre pouvant influencer sur l'impact toxicologique selon les organismes aquatiques. Il a été démontré que le sélénite (Se^{IV}) est plus toxique que le sélénate (Se^{VI}). Brasher *et al.* [18] ont comparé la toxicité de ces deux formes redox du sélénium sur des crustacés. Ils ont mis en évidence que le sélénite est environ 2 à 4 fois plus toxique que le sélénate. De plus, la durée d'exposition est un facteur qui influe sur la différence de toxicité des formes redox. La différence de toxicité entre les deux formes est moins marquée lorsque la durée d'exposition augmente. La toxicité de l'arsenic est également dépendante de sa forme redox. En effet, l'arsénite (As^{III}) est environ 25 à 60 fois plus toxique que l'arsenate (As^{V}) [19]. Concernant le chrome, c'est l'inverse, c'est la forme la plus oxydée le Cr^{VI} qui est plus toxique par rapport au Cr^{III} [7]. En effet, le Cr^{III} est un élément essentiel pour la santé et la croissance des humains et des animaux alors que le Cr^{VI} est potentiellement cancérigène pour ces organismes [20].

I.1.3.1. Spéciation des éléments présentant une forme redox principale

Certains éléments présentent une seule forme redox principale aux conditions environnementales tels que Al^{III} , Cu^{II} , Ni^{II} ... Par exemple, le cadmium existe dans l'environnement principalement sous la forme Cd^{II} . Dans ce cas, la spéciation du cadmium dépend essentiellement de son interaction avec les constituants du milieu en solution (OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Br^- , F^- , matières organiques) qui conduisent à la formation de différents complexes et précipités. En connaissant les constantes de complexation et précipitation, la distribution théorique des formes de Cd^{II} peut être déterminée (Tableau I.1). Par exemple, dans le cas d'une eau douce naturelle à pH 9, Cd^{II} est présent sous forme d'ions libres, de carbonate et d'hydroxyde, alors qu'à pH 7, Cd^{II} existe principalement sous forme d'ions libres Cd^{2+} . Dans une eau de mer, la distribution des espèces de Cd^{II} est totalement différente, avec une forte proportion de complexes à base de chlorures [21].

Tableau I.1 : Exemple de distribution simplifiée (en %) des formes de cadmium à pH 7 et 9 dans une eau douce naturelle et dans une eau de mer en considérant l'absence de matières organiques [21].

	Eau douce		Eau de mer
	pH 7	pH 9	pH 8
Cd^{2+}	100	50	3
CdCO_3	-	42	-
$\text{Cd}(\text{OH})^+$	-	7	-
CdCl_2	-	-	45
CdCl^+	-	-	37
CdCl_3^-	-	-	14

I.1.3.2. Spéciation des éléments pouvant présenter plusieurs formes redox

Certains éléments peuvent exister simultanément sous plusieurs formes redox dans l'environnement. C'est par exemple le cas du sélénium qui existe dans un milieu aqueux sous deux formes redox principales (Se^{IV} et Se^{VI}) en fonction du potentiel et du pH du milieu (Figure I.1). Dans les eaux naturelles, pour un pH compris entre 3 et 8, le sélénite (Se^{IV}) est présent sous forme HSeO_3^- . Le séléniate (Se^{VI}) peut exister sous forme SeO_4^{2-} et HSeO_4^- dans des conditions oxydantes et/ou à un pH élevé [22].

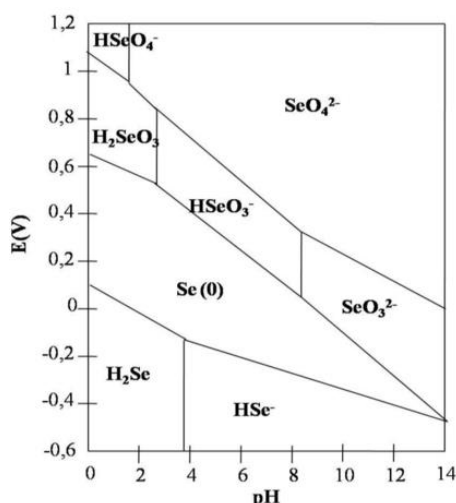


Figure I.1 : Diagramme potentiel en fonction du pH du sélénium en milieu aqueux [23]

Un autre exemple concerne le chrome qui est présent dans l'environnement sous plusieurs formes redox. Dans une eau naturelle, les formes redox les plus courantes sont le Cr^{III} et le

Cr^{VI}. Similairement au sélénium, la distribution des espèces contenant du Cr^{III} et du Cr^{VI} dépend du potentiel et du pH du milieu (Figure I.2). Le Cr^{III} est l'espèce majoritairement représentée dans des eaux naturelles. A un pH inférieur à 4, le Cr^{III} peut être présent sous forme ion libre Cr³⁺. A un pH de 4-6, Cr^{III} va former des hydroxydes Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₂⁺ et Cr(OH)₃⁰. A un pH supérieur à 6, le Cr^{III} précipite en Cr(OH)₃(s). Le Cr^{VI} est principalement présent dans des conditions oxydantes et/ou à un pH élevé, sous forme d'ion chromate (H₂CrO₄, HCrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻ et CrO₄²⁻).

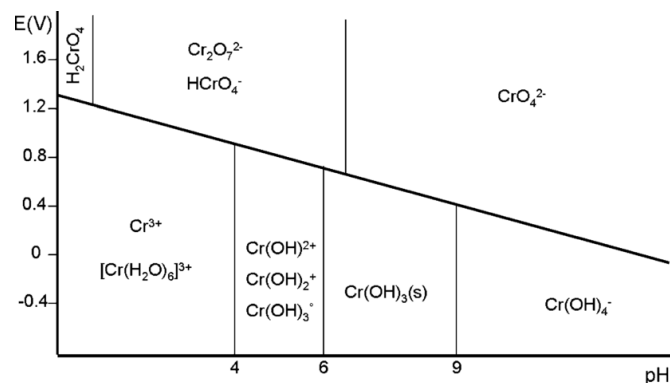


Figure I.2 : Diagramme potentiel en fonction du pH du chrome en milieu aqueux [24]

I.2. Echantillonnage par DGT

I.2.1. Généralités sur les principes d'échantillonnage en milieu naturel

Conventionnellement, l'échantillonnage ponctuel est la méthode utilisée dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau DCE (2000/60/CE) [1] lors de suivi de la contamination des milieux notamment en raison de sa simplicité de mise en œuvre. Sur le terrain, l'eau est prélevée directement dans un flacon puis filtrée et conservée à 4 °C. Au laboratoire, l'analyse donne accès à une concentration ponctuelle en élément sur la fraction soluble [1]. Toutefois ce type d'échantillonnage donne une image de la concentration à un instant donné, il ne prend pas en compte la variation temporelle. En effet, les concentrations en métaux/métalloïdes peuvent rapidement évoluer en fonction des conditions hydrologiques, des saisons mais aussi suivant le cycle jour/nuit. Par exemple, Drahota *et al.* [25] ont identifié une augmentation des concentrations jusqu'à 36% en As^V, Mo et Sb en fin d'après-midi et une diminution pendant la nuit. Ces variations ont été attribuées à des mécanismes en lien avec des processus photochimiques et de photosynthèse jouant sur les conditions du milieu (e.g. pH, Eh) ou sur les capacités de complexation de la matière organique. Pour pallier ce problème de représentativité temporelle, il est donc nécessaire d'effectuer de nombreux prélèvements ce qui peut être contraignant et coûteux à réaliser. Une autre problématique de l'échantillonnage ponctuel, dans le contexte spécifique de la détermination de la spéciation, est la conservation de l'échantillon du prélèvement jusqu'à l'analyse. En effet, lors du prélèvement, du transport et du stockage des échantillons, des changements physiques peuvent se produire. Plus spécifiquement, pour les espèces redox sensibles, une modification des conditions d'oxygénation de l'échantillon va modifier la spéciation [25].

Une alternative à l'échantillonnage ponctuel est l'échantillonnage passif. Cette méthode est qualifiée de passive car elle ne nécessite pas de source d'énergie. Les éléments cibles sont

accumulés par diffusion dans un capteur pendant la période définie. Après récupération et analyse, le capteur permet alors d'accéder à une concentration moyenne des éléments cibles pendant cette période, donnant une meilleure représentativité des variations temporelles de la concentration. On parle alors d'échantillonneur passif intégratif.

D'un point de vue analytique, les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) peuvent être abaissées. En effet, l'échantillonnage passif permet de pré-concentrer *in-situ* des éléments traces présents dans le milieu, dans un petit volume. Ainsi cette technique permet de détecter des concentrations plus faibles par rapport à l'échantillonnage ponctuel, en prenant soin toutefois, notamment dans le cas des ET de réaliser des « blancs » [26].

Une des méthodes basées sur un échantillonnage passif est la technique DGT. Elle a été développée il y a plus de 20 ans par William Davison et Hao Zhang. Initialement, elle était appliquée à l'échantillonnage des métaux dans des eaux douces et marines [27]. Puis l'échantillonnage des métaux a été pratiqué dans les sédiments [2] et les sols [28]. Ensuite, la gamme d'application a été étendue à d'autres éléments les oxyanions [29], [30], les éléments radioactifs [31], [32] et les terres rares [33]. Comme dit précédemment cette technique d'échantillonnage passif permet d'intégrer les variations de concentration dans le temps, mais aussi d'abaisser les LQ. Par exemple pour le cadmium, s'il est analysé par ICP-MS, la LQ est de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ avec la méthode classique alors qu'elle est de $0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$ avec l'échantillonnage passif (correspondant à une exposition de 24 h à 20°C) soit une diminution de la LQ par 50 [34]. De plus, Buzier *et al.* [26] ont obtenu une LQ de $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$ pour la mesure de Cd par DGT, en prenant en compte des déploiements d'échantillonneurs passifs « blancs », conservés au laboratoire et non exposés sur le terrain (correspondant à une exposition de 14 jours à 15°C) pour estimer les niveaux de contamination des dispositifs. Par comparaison, en mesure directe en ICP-MS la LQ pour le Cd est d'environ 30 ng.L^{-1} , soit dans ce cas la LQ par échantillonnage passif diminue d'un facteur 60. Bien que les conditions de déploiements de ces deux études ne soient pas les mêmes, les résultats conduisent à une diminution de la LQ d'un facteur 50-60 avec l'échantillonnage passif dans l'exemple du Cd.

I.2.2. Principe de l'outil

Un échantillonneur DGT est un dispositif comportant trois compartiments distincts successifs, une membrane de protection, un gel diffusif et une phase fixante, emprisonnés dans un support (Figure I.3). La membrane de protection permet de protéger les couches inférieures et de bloquer les matières en suspension. Le gel diffusif est un hydrogel qui permet de contrôler le transport des éléments dans le dispositif par la diffusion des espèces. La phase fixante (ou réceptrice) est sous la forme d'un hydrogel renfermant une phase réceptrice qui contient des sites de fixation spécifiques adaptées aux éléments à échantillonner. Son rôle est de fixer rapidement et irréversiblement dans les conditions environnementales l'élément qui a préalablement diffusé à travers la membrane de protection et le gel diffusif.

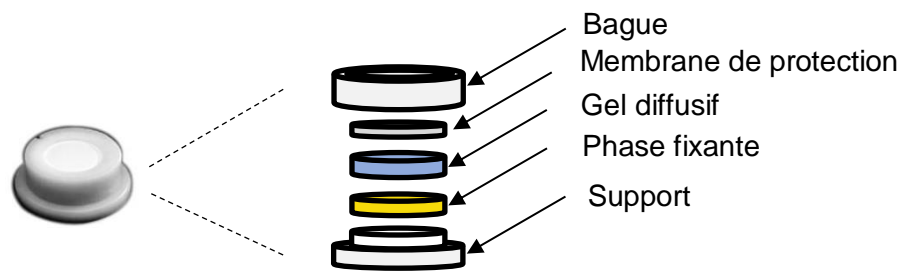


Figure I.3 : Schéma du dispositif DGT

D'un point de vue pratique, les DGT peuvent être soit fabriquées au laboratoire ou achetées en composants séparés ou prémontées prêtes au déploiement. Elles sont ensuite exposées directement dans le milieu naturel pendant une durée variable pouvant aller de quelques heures à quelques semaines suivant l'objectif visé. Pendant cette période, les éléments sont accumulés au sein de la phase fixante. Une fois la durée d'exposition terminée, les DGT sont récupérées puis démontées au laboratoire pour récupérer la phase fixante. Ensuite, une étape d'éluat de la phase fixante a pour but d'extraire les éléments d'intérêts afin de permettre leur quantification. Par exemple, la phase fixante est introduite dans un volume connu d' HNO_3 1 mol.L^{-1} pendant 24 h pour décrocher les cations présents au sein de la phase fixante. L'analyse de l'éluat permet d'obtenir la masse d'éléments accumulée qui, après utilisation d'un modèle, donne accès à une concentration moyenne des éléments pendant la durée d'exposition.

Le principe de la technique repose sur le phénomène de diffusion des éléments dans l'outil DGT. Lors du déploiement, il existe une différence de concentration entre la phase fixante et la solution d'exposition, ce qui crée un gradient de concentration le long du gel diffusif (Figure I.4). Ainsi, la densité de flux qui traverse le gel diffusif s'exprime selon la première loi de diffusion de Fick Équation I-1 [27] :

$$\varphi = \frac{D (C - C_{\text{gel/résine}})}{\Delta g} \quad \text{Équation I-1}$$

où D ($\text{dm}^2.\text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion de l'élément au sein du gel, C ($\mu\text{g.L}^{-1}$) est la concentration en élément dans la solution d'exposition, $C_{\text{gel/résine}}$ ($\mu\text{g.L}^{-1}$) est la concentration en élément à l'interface gel diffusif/phase fixante et Δg (dm) l'épaisseur de la couche de diffusion (gel diffusif).

Toutefois, une des hypothèses dans la technique DGT est que les éléments se fixent rapidement sur la phase fixante, $C_{\text{gel/résine}}$ est donc égale à zéro, à condition que la phase fixante ne soit pas saturée.

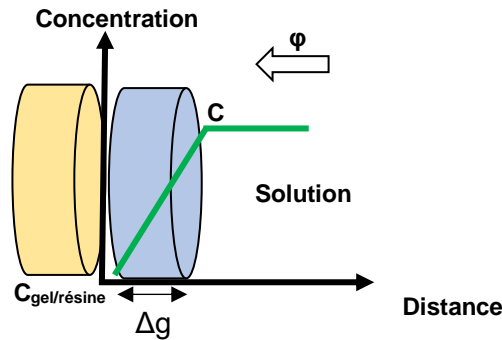


Figure I.4 : Gradient de concentration le long du gel diffusif

La densité de flux peut donc être simplifiée par l'Equation I-2 :

$$\varphi = \frac{D C}{\Delta g} \text{ Équation I-2}$$

La densité de flux peut également être déterminée à posteriori à partir de la masse d'éléments accumulés dans la phase fixante selon l'Équation I-3 :

$$\varphi = \frac{m}{A t} \text{ Équation I-3}$$

avec m la masse d'éléments accumulés (μg), A l'aire de la fenêtre d'exposition (3.14 cm^2) et t la durée d'exposition (s).

L'outil DGT ne permet d'accéder qu'à la concentration moyenne dans le temps en élément présent dans le milieu d'exposition. C'est pourquoi la concentration (C) dans l'équation de la densité de flux est remplacée par la concentration estimée par l'outil DGT (C_{DGT}). En combinant l'Equation I-2 et l'Equation I-3, la concentration (C_{DGT}) peut donc être exprimée par l'Equation I-4 :

$$C_{DGT} = \frac{m \Delta g}{D t A} \text{ Équation I-4}$$

I.2.2.1. Détermination des coefficients de diffusion

L'équation pour l'estimation de C_{DGT} impose de connaître le coefficient de diffusion (D) dépendant de l'élément. D'après la littérature, il existe des valeurs de référence qui peuvent être fluctuantes entre différents auteurs. En effet, une étude a comparé des D déterminés par différents auteurs et a mis en évidence une variation non négligeable de D avec un coefficient de variation (CV) d'environ 10-20% pour As, Sb, Cd, Mn, Pb, Zn [35]. Une des hypothèses sur la cause de ces variations est la méthode de détermination de D . En effet, il existe deux méthodes de détermination de D développées par William Davison et Hao Zhang. La première est la méthode de la cellule de diffusion et la deuxième est la méthode en mode DGT.

La méthode de la cellule de diffusion est basée sur l'utilisation d'un dispositif à deux compartiments en téflon sous agitation et d'un gel diffusif [28]. Les deux compartiments reliés

par une ouverture cylindrique de 1,5 cm de diamètre, dans laquelle le gel diffusif est intercalé. Le compartiment source est rempli avec une solution contenant une concentration connue en éléments. Le compartiment récepteur est rempli avec la même solution sans les éléments. Les éléments diffusent du compartiment source au compartiment récepteur. Des prélèvements au cours du temps (t) dans le compartiment récepteur permettent de déterminer pour chaque élément la masse d'éléments (m) ayant diffusée à travers le gel diffusif. Le tracé de l'évolution de m en fonction de t correspond à une fonction linéaire de pente (k). D peut être estimé selon l'Equation I-5 :

$$D_{cell} = \frac{k \Delta g}{C_{source} A_{cell}} \text{ Équation I-5}$$

avec Δg l'épaisseur du gel diffusif, C_{source} la concentration en élément dans le compartiment source et A_{cell} l'aire de la fenêtre d'exposition de la cellule.

Cette méthode a l'avantage d'être rapide car en moyenne elle dure environ une heure pour obtenir une valeur de D. C'est une méthode peu coûteuse car elle nécessite seulement d'un gel diffusif et pas de phase fixante qui est indispensable avec un outil DGT complet. De plus, l'absence de phase fixante permet d'écartier une possible altération du flux en élément causée par la phase fixante. Par contre, cette méthode impose d'utiliser des concentrations en éléments élevées de l'ordre du mg.L^{-1} dans le compartiment source, afin que la concentration dans le compartiment récepteur soit supérieure à la LQ de l'appareil analytique. Ceci peut être contraignant pour certains éléments qui ont tendance à précipiter. En effet, une concentration élevée favorise la précipitation de l'élément, d'où une diminution de la fraction soluble. Une solution simple pour minimiser le risque de précipitation est d'utiliser deux solutions indépendantes, une pour les cations et une pour les anions [36]. Une autre solution pour éviter ce problème de précipitation, est d'abaisser la concentration en élément dans le compartiment source et d'augmenter les temps de prélèvements. Shiva *et al.* [36] ont obtenu, pour les éléments V et W un écart important (57% et 34%) des D mesurés à haute concentration (5 mg.L^{-1}) par rapport à une solution de faible concentration ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$). Cet écart proviendrait d'une plus grande proportion d'espèces polyoxométallates à haute concentration. Cependant, lorsque la durée de l'expérience est longue cela peut causer un problème d'absorption de certains éléments sur les parois de la cellule. Ce qui conduit à une diminution de la concentration en élément dans la solution. Par exemple, Hutchins *et al.* [37] ont remarqué une diminution au cours du temps de la concentration en U dissous et que la perte en U serait probablement due à une adsorption sur les parois du contenant de la solution.

Une autre méthode consiste à déployer des outils DGT dans une solution de concentration connue d'éléments pendant différents temps d'exposition [28]. Après récupération, élution et analyse, chacune des phases réceptrices donne accès à une masse accumulée (m) pour un temps d'exposition (t). Le tracé de l'évolution de la masse accumulée en fonction du temps correspond à une fonction linéaire de pente (k'). D peut être estimé selon l'Equation I-6 :

$$D_{DGT} = \frac{k' \Delta g}{A} \text{ Équation I-6}$$

avec Δg l'épaisseur de la couche de diffusion et A l'aire de la fenêtre d'exposition.

Cette méthode permet de travailler avec une configuration plus proche d'un déploiement de DGT par rapport à la méthode de la cellule de diffusion. En effet, une faible concentration en élément est suffisante de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$, proche d'une concentration dans une eau naturelle,

est suffisante. De plus, ces conditions limitent les biais liés à la précipitation des éléments. En revanche, l'utilisation d'un outil DGT pour la détermination de D nécessite une phase fixante, susceptible d'altérer le flux en élément si le temps d'expérimentation n'est pas adapté. En effet, si la capacité maximale de la phase est atteinte, l'élément peut rétrodiffuser vers la solution et donc la droite d'accumulation ne sera plus linéaire et la valeur de D sera donc altérée.

Bien que les deux méthodes permettent de déterminer D, ces méthodes ne sont pas des mesures directes. En effet, plusieurs étapes sont nécessaires pour conduire à déterminer une valeur de D d'où une possible incertitude sur la valeur D et donc des valeurs de références fluctuantes d'une étude à l'autre. En effet, classiquement sept échantillons ou DGT selon la méthode sont nécessaires, pour obtenir une seule valeur de D.

Une autre hypothèse d'explication sur les variations de D concerne les matières premières des gels et le lot des gels. En effet, les épaisseurs peuvent être légèrement différentes entre différents gels de même nature, ce qui conduit à une incertitude sur l'épaisseur du gel. La composition d'un gel diffusif peut également être différente entre différents gels de même nature, par exemple suivant les quantités de réactifs utilisés cela peut modifier le processus de diffusion et donc affecter le coefficient D.

Sachant que le coefficient D varie en fonction de la température, il doit être adapté à la température d'exposition avant utilisation. Dans la littérature, il est classiquement donné à 25 °C mais il peut être corrigé à la température d'exposition en utilisant la relation de Stokes-Einstein Equation I-7 (NIST chemistry WebBook) :

$$\frac{D_1 T_1}{\eta_1} = \frac{D_2 T_2}{\eta_2} \text{ Equation I-7}$$

avec T la température d'exposition (K) et η la viscosité ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$).

I.2.2.2. Les phases fixantes

Depuis le développement de l'outil DGT, de nombreuses modifications sur la configuration de la DGT ont eu lieu, principalement avec l'utilisation de différentes phases fixantes. De nouvelles phases fixantes ont en effet été développées dans le but d'étendre la gamme d'éléments étudiés. Le Tableau I.2 résume les principales phases fixantes avec leurs éléments cibles et leurs conditions de déploiement (pH et I: force ionique). Les phases ont été classées en 4 catégories : pour les cations, les anions, mixte (cations et anions) et sélective.

La première phase qui a été utilisée lors du développement de la technique DGT est la phase Chelex [27]. C'est aussi la phase la plus communément utilisée, car c'est la seule qui permet d'échantillonner une grande variété de cations divalents et trivalents tels que le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel...[2], [32], [38], [39]. Cependant cette phase ne permet pas l'échantillonnage de certains éléments prioritaires identifiés par la DCE comme les oxyanions tels que l'arsenic. Ainsi, diverses phases ont été étudiées pour palier cela.

Pour l'échantillonnage des anions, trois phases ont été étudiées successivement, la première est une phase à base de ferrhydrite, ensuite une phase à base d'oxyde de titane (Metsorb) puis plus récemment une phase à base d'oxyde de zirconium (ZrO).

La phase à base de ferrhydrite a été étudiée tout d'abord par Zhang *et al.* [40] pour P puis par Luo *et al.* [41] pour As^V, Se^{VI}, V^V et Sb^V et par Price *et al.* [42] pour As^{III}, As^V, Se^{IV}, PO₄³⁻ et V^V. Luo *et al.* [41] ont montré que l'accumulation était linéaire jusqu'à une capacité de 87 µg de As, 37 µg de Se, 60 µg de V et 82 µg de Sb. Ils ont également démontré que l'accumulation était indépendante de la force ionique sur une gamme de (0,001-0,1 mol.L⁻¹) et du pH sur une gamme de (3-8), avec quelques exceptions sur la gamme de pH suivant l'élément, pour le Se pH (3-7.8) et pour le V pH (5-8). Cette phase a une courte durée de stockage (jusqu'à 40 jours), en raison d'une diminution du nombre de sites d'adsorption au sein de la phase causée par une conversion de la ferrhydrite en goethite et/ou hématite [41].

Une phase à base d'oxyde de titane (Metsorb) a été étudiée par Bennett *et al.* [30] pour As^{III}, As^V et Se^{IV}, puis par Panther *et al.* [43], [44] pour P, As^V, V^V, Sb^V, Mo^{VI} et W^{VI} et par Price *et al.* [42] pour As^{III}, As^V, Se^{IV}, PO₄³⁻ et V^V. La capacité de la phase est globalement similaire à la phase ferrhydrite avec des exceptions suivant l'élément et le milieu d'exposition. Par exemple, dans une solution de NaNO₃ (0,01 mol.L⁻¹) sa capacité est de 82 µg pour As^V, similaire à la phase ferrhydrite mais de seulement 9 µg pour As^{III}, soit environ 3 fois moins que la ferrhydrite (23 µg) [30]. La gamme de pH de stabilité d'accumulation est d'environ (4,0–8,3), soit environ la même que la phase ferrhydrite. Un autre avantage de la phase Metsorb par rapport à la phase ferrhydrite, est que la phase Metsorb a été étudiée dans une plus large gamme de force ionique en incluant les eaux faiblement et fortement minéralisées. Les résultats ont montré une accumulation stable sur une gamme de force ionique de (0,0001-0,75 mol L⁻¹ NaNO₃) [30]. Plus récemment, une phase à base d'oxyde de zirconium (ZrO) s'est montrée intéressante par rapport aux précédentes phases [45]–[47]. En effet, cette phase a l'avantage d'avoir une capacité de fixation plus importante, 11-65 fois plus grande que la phase ferrhydrite et 3-19 fois plus grande pour la phase Metsorb pour les éléments P et As^V. Par exemple pour As^V dans une solution de NaNO₃ (10⁻² mol.L⁻¹), cette phase a une capacité de 434 µg soit 5 fois plus importante que les phases ferrhydrite et Metsorb. En comparaison avec la phase ferrhydrite elle a l'avantage d'avoir une longue durée de conservation (supérieure à 24 mois) [47]. De plus, la phase ferrhydrite peut se dégrader et perturber la mesure de la DGT. En effet, une dissolution de la ferrhydrite a été observée dans un milieu anoxique [46].

Une autre catégorie de phase fixante concerne les phases mixtes. Ce sont des phases hybrides comportant deux natures de phases spécifiques incluses dans un seul gel, dont une pour les cations et une pour les anions. Cela permet d'échantillonner les cations et les anions simultanément avec un seul outil DGT, ce qui conduit à diviser par deux le nombre de DGT déployées. Ceci est particulièrement intéressant lors d'un suivi à grande échelle d'éléments anioniques et cationiques. La nature de la phase mixte pour l'échantillonnage des anions a suivi l'ordre chronologique de développement des phases pour les anions. En effet, la première phase qui a été étudiée, est donc la phase ferrhydrite-Chelex testée pour l'échantillonnage simultané du Cd, Cu, Mn, Mo, P et Zn [48]. Cette phase mixte s'est montrée utilisable sur une gamme de pH (5-9) semblable à une phase Chelex. L'accumulation des cations et anions a été démontrée comme indépendante de la force ionique sur une gamme de (0,001–0,01 mol.L⁻¹), ce qui est similaire à une phase ferrhydrite seule. Cependant, la présence de ferrhydrite dans la phase mixte, peut empêcher la capacité d'adsorption des métaux sur la Chelex [49]. C'est pourquoi la ferrhydrite a ensuite été remplacée par de la Metsorb dans le cas des phases mixtes.

Une phase mixte Metsorb-Chelex a ensuite été étudiée par Panther *et al.* [50] pour l'échantillonnage simultané de six cations (Mn, Co, Ni, Cu, Cd et Pb) et de six anions (V, As, Mo, Sb, W et P) dans des conditions d'expositions (pH et force ionique) similaires à la phase

Metsorb. En effet, afin d'avoir une accumulation linéaire, les conditions d'utilisation (pH et force ionique) de cette phase mixte sont limitées par la phase Metsorb car elle a une gamme plus restreinte que la phase Chelex.

Plus récemment, la phase ZrO-Chelex a été étudiée pour l'échantillonnage simultané de huit cations (Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb et Cd) et huit anions (P, As, Cr, Mo, Sb, Se, V et W) [28], [29]. L'utilisation de ZrO dans une phase mixte est intéressante en raison de sa capacité plus importante pour les anions par rapport aux phases Metsorb et ferrhydrite. L'accumulation est linéaire sur une gamme de pH (5-9) similaire à la phase Chelex. Ding *et al.* [47] ont démontré que la mesure des cations et anions était indépendante de la force ionique sur une gamme de $0,001 - 0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les anions et $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ (pour Cu et Ni) / $0,003$ (pour Cd, Co, Mn, Pb, Zn) – $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les cations.

Les phases précédentes, ne permettent pas d'échantillonner une seule des différentes formes d'un élément présentes dans l'environnement. Par exemple, ces phases échantillonnent simultanément l'As^{III} et l'As^V. Une catégorie de phase a été développée pour l'échantillonnage sélectif d'une seule forme chimique d'un élément. Ces phases sont récentes et moins étudiées que les phases traditionnelles, une seule phase a fait l'objet de plusieurs études. C'est le cas de la phase réceptrice à base de silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl, qui permet par exemple d'échantillonner uniquement l'As^{III} [53]. Une autre étude a été consacrée à une phase constituée d'une résine échangeuse d'anions fortement basique d'Amberlite IRA 910 pour l'échantillonnage sélectif de l'As^V [54]. Cette catégorie de phase sera détaillée dans la partie détermination de la spéciation par DGT.

Tableau I.2 : Phases fixantes utilisées en DGT pour les éléments traces et leurs conditions de déploiement [35]

Catégorie	Phase fixante	Eléments	Conditions	Références
Cations	Chelex	Cu, Cd, Fe, Ni, Mn, Zn, Cr, Pb, U	pH : 5-8,5 I : 0,00001 - 0,75 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	Zhang <i>et al.</i> [2], Divis <i>et al.</i> [38], Drozdak <i>et al.</i> [32]
Anions	Ferrihydrite	P, As, Sb, Se, V	pH : environ 3-7 (dépend de l'élément) I : 0,001-0,1 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	Zhang <i>et al.</i> [40], Luo <i>et al.</i> [41], Price <i>et al.</i> [42]
	Metsorb	As, Se ^{IV} , V, P, Sb ^V , Mo ^{VI} , W ^{VI}	pH : 4.0–8.3 I : 0,001–0.7 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	Bennett <i>et al.</i> [30], Panther <i>et al.</i> [43], Panther <i>et al.</i> [44] , Price <i>et al.</i> [42]
	ZrO	P, As, Sb, Se, Mo, V, Cr ^{VI}	pH : 3–10 I : 0,00001–0,75 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	Sun <i>et al.</i> [22], Guan <i>et al.</i> [46], Ding <i>et al.</i> [47]
Mixte	Ferrhydrite-Chelex	As, Cd, Cu, Mn, Mo, P, Pb et Zn	pH : 5–9 I : 0,001–0,01 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	Mason <i>et al.</i> [48], Huynh <i>et al.</i> [49]
	Metsorb-Chelex	Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, V, As, Mo, Sb, W, P, Zn	pH : 5.03–8.05 I : 0,001–0,7 mol.L ⁻¹	Panther <i>et al.</i> [50], Arsic <i>et al.</i> [55]
	ZrO-Chelex	Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, P, As, Cr, Mo, Sb, Se, V, W	pH :5-9 I : 0,001 – 0,75 mol.L ⁻¹ pour les anions ou 0,002 (pour Cu, Ni)/0,003 (pour Cd, Co, Mn, Pb, Zn) - 0,75 mol.L ⁻¹	Wang <i>et al.</i> [51], [52]

Sélective	Amberlite IRA 910	As ^V	pH : 3–9 I : 0,001–0,05 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	Rolisola <i>et al.</i> [54]
	Silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl	MeHg, As ^{III} , Sb ^{III}	pH : 3.5–8.5 I : 0,0001–0,75 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	Clarisse <i>et al.</i> [56], Bennett <i>et al.</i> [53], Bennett <i>et al.</i> [57]

I.2.2.3. Les gels diffusifs

La nature du gel diffusif a une importance, en effet, d'après l'équation sur la détermination de C_{DGT} (Équation I-4), les paramètres Δg et D dépendent directement des propriétés physicochimiques du gel diffusif. La stabilité de ces paramètres pendant le déploiement et une estimation juste de leur valeur sont donc des enjeux primordiaux pour une quantification correcte. De plus, la présence de charges dans le gel diffusif est un paramètre également important pouvant engendrer des processus d'interactions électrostatiques entre les éléments et le gel, en particulier dans des milieux de faible force ionique ($< 10^{-3}$ mol.L⁻¹). Depuis le développement de la technique DGT, trois natures de gels diffusifs ont été principalement utilisées, le polyacrylamide réticulé avec un dérivé de l'agarose (APA), le polyacrylamide réticulé avec du bis-acrylamide (BIS) et l'agarose (AGA).

L'APA est le premier gel qui a été utilisé lors du développement de la technique DGT [27]. C'est aussi le gel le plus communément utilisé pour l'étude de divers cations et anions. Il est fabriqué à partir d'acrylamide, d'eau et d'un agent de réticulation dérivé de l'agarose. La polymérisation s'effectue par ajout d'un initiateur (persulfate d'ammonium) et d'un catalyseur TEMED (tétraméthyléthylènediamine). L'initiateur réagit avec le catalyseur pour former une espèce radicalaire. Cette molécule réagit avec la double liaison de l'acrylamide et lui transfère son caractère radicalaire. Cette unité peut ensuite réagir avec une autre unité d'acrylamide pour former une chaîne. Au fur et à mesure les réactions continuent pour former un polymère linéaire. L'agent réticulant permet de relier plusieurs chaînes entre elles. Le gel obtenu est élastique et flexible. Il est connu sous le nom de gel à pores ouverts compte tenu de la taille importante de ses pores (> 5 nm) [28]. Il a été montré que l'épaisseur d'un gel APA, après gonflement dû à l'hydratation lors de sa fabrication, était stable dans une large gamme de pH (de 2 à 9) [28].

Un gel APA est composé à 85% d'eau, c'est pourquoi les coefficients de diffusion des éléments dans un gel APA est proche de ceux dans l'eau [58]. Les gels de polyacrylamide sont connus pour avoir des charges négatives en raison des groupes acrylates (AH / A⁻, pKa = 4,25) résultant de l'hydrolyse des amides [59]. Warnken *et al.* [60] ont identifié que des charges négatives dans le gel APA peuvent également provenir de résidus de réactif d'initiation utilisé en excès lors de sa fabrication. Ces charges résiduelles peuvent être éliminées par un lavage abondant des gels. D'après la littérature, des interactions électrostatiques peuvent s'établir entre les éléments et des charges présentes dans le gel conduisant à des résultats de quantification incohérents à faible force ionique. Les effets de charges à faible force ionique seront détaillés dans une partie dédiée (I.3.2).

Le gel BIS a une structure ressemblant à un gel de polyacrylamide car il est également constitué d'acrylamide et d'eau mais l'agent réticulant est le bis-acrylamide. Par rapport à un gel APA, il est un peu plus cassant et donc plus fragile à manipuler. Il est connu sous le nom de gel à pores restreints en raison de la taille de ses pores (<1 nm) inférieurs à ceux de l'APA. Sa petite taille de pores permet donc de discriminer le passage de grosses molécules comme les acides humiques mais aussi de certains complexes. Par exemple, Fe^{III} est présent dans l'environnement aquatique, principalement sous forme de complexes ou de colloïdes, le gel BIS permet seulement le passage de Fe^{II} et des petits complexes Fe^{III} [61]. A l'inverse d'un gel APA, c'est un gel diffusif très peu utilisé pour l'échantillonnage des ET, c'est pourquoi il existe un manque d'information sur la conservation du gel et notamment sur la stabilité de l'épaisseur.

Le coefficient D est inférieur d'environ 40% avec un gel BIS par rapport à un gel APA. Cet écart peut s'expliquer par la différence de taille de pore entre les deux gels [62].

De même que pour un gel APA, des charges négatives peuvent être présentes dans le gel, causées par une hydrolyse de fonction acrylique ou un excès de produits d'initiation lors de la polymérisation [59], [63].

Certains éléments ne peuvent pas être déterminés avec ces précédents gels, à cause de leur adsorption sur le gel. Par exemple, le mercure peut s'adsorber sur les groupes amide du gel avant d'atteindre la phase fixante [38]. C'est pourquoi un autre type de gel diffusif à base d'agarose a été utilisé pour ces éléments. L'AGA a une structure différente de APA et de BIS, car c'est un polymère non ramifié de la catégorie des polysaccharides. Par rapport à un gel APA et BIS, le gel AGA est cassant, il faut donc le manipuler avec précaution.

La structure de l'agarose conduit à une grande taille de pores (> 20 nm). Une étude a montré que l'épaisseur d'un gel AGA était stable même dans des conditions particulières de stockage, sur une plage de température (de 4 à 40 °C), de force ionique (de 0 à 1 mol.L⁻¹), de pH (2 à 11) et de durée (jusqu'à 300 jours) [51].

Le coefficient D avec un gel AGA est plus grand d'un facteur $1,10 \pm 0,04$ (soit $10 \pm 4\%$) par rapport à ceux d'un gel APA [51]. Cette différence peut provenir d'une plus grande taille des pores dans un gel AGA par rapport au gel APA, d'où une diffusion plus rapide dans un gel AGA [2].

Fatin Rouge *et al.* [64] ont démontré qu'un gel AGA possède également des charges négatives provenant des groupements pyruvates (α -céto-carboxylates).

AGA possède un avantage concernant sa fabrication. En effet, aucun produit dangereux pour l'homme n'est nécessaire à l'inverse des gels APA et BIS qui nécessitent de l'acrylamide, produit chimique cancérigène et neurotoxique pour l'homme (Centre International de Recherche sur le Cancer).

I.2.3. Détermination de la spéciation redox par DGT

Dans sa configuration classique, la technique DGT permet d'accéder à la concentration de l'ensemble des formes chimiques d'un élément correspondant à la fraction labile, c'est-à-dire à sa fraction libre et aux complexes dont la dissociation est rapide. Cependant, la toxicité d'un élément est également en lien étroit avec le degré d'oxydation de la forme chimique. Afin d'avoir une évaluation plus pertinente de la toxicité des milieux naturels, la technique DGT a été récemment modifiée pour permettre d'accéder à la concentration individuelle d'une ou de plusieurs formes redox d'un élément.

1.2.3.1. Présentation des méthodes

Il existe deux méthodes pour discriminer deux formes redox d'un même élément par la technique DGT : l'échantillonnage sélectif ou la séparation sélective suite à un échantillonnage simultané (Figure I.5).

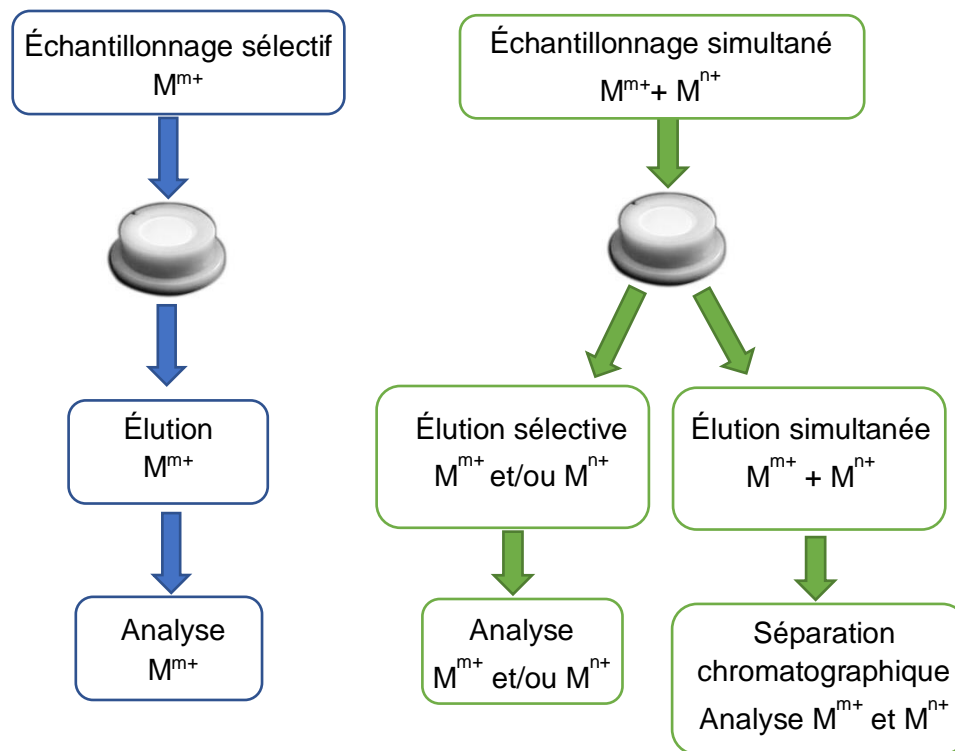


Figure I.5 : Méthode de spéciation par la technique DGT

1.2.3.1.1. Méthode par échantillonnage sélectif

La plus utilisée est la méthode de l'échantillonnage sélectif. Elle repose sur l'utilisation d'une phase réceptrice sélective qui échantillonne une forme redox unique d'un élément (M^{m+}). Ainsi, une étape d'éluion et d'analyse classique permet la détermination de sa concentration. La fixation sélective s'effectue grâce aux fonctions chimiques de la phase. Par exemple, lorsqu'une phase est chargée positivement, elle va retenir par interaction électrostatique une forme redox chargée négativement. Diverses phases sélectives ont été développées pour permettre d'échantillonner *in situ* une seule forme chimique. Cependant, cette technique seule permet d'accéder à une forme redox unique d'un élément. Dans le cas où un élément existe sous deux formes redox, il est donc nécessaire d'utiliser deux outils DGT. Un outil DGT sélectif est souvent combiné avec l'utilisation d'un autre outil DGT qui échantillonne les différentes formes redox de l'élément cible. La concentration d'une des deux formes est donc déduite par soustraction. Par exemple, pour l'étude de l'arsenic, Gorny *et al.* [65] ont utilisé une phase à base de silice fonctionnalisée par du 3-mercaptopropyl permettant de piéger spécifiquement l' As^{III} et parallèlement plusieurs phases ont été comparées et étudiées ferrhydrite, Metsorb, zinc ferrite et zirconium afin de piéger l'arsenic total. La concentration en As^V est donc déduite par différence entre l' As total et l' As^{III} . Une autre méthode consiste à utiliser un échantillonneur DGT spécifique par forme redox de l'élément ciblé. C'est la méthode utilisée par exemple pour l'étude du chrome par Suarez *et al.* [66]. En effet, cette étude utilise un outil DGT sélectif au

Cr^{VI} et un deuxième outil DGT sélectif au Cr^{III}. Cependant, ces phases ont été moins étudiées que les phases traditionnelles (Chelex, ferrydrite) qui ont été développées depuis plus de vingt ans et le recul sur la robustesse de ces méthodes est encore limité. De plus, ces phases ne sont pas toutes commercialisées, il est donc nécessaire de fabriquer le gel fixant au laboratoire, ce qui est pénalisant pour une utilisation à grande échelle.

1.2.3.1.2. Méthode par séparation sélective

Une autre méthode est la séparation sélective suite à un échantillonnage simultané sur des phases réceptrices classiques (Tableau 1.2). Les formes chimiques (M^{m+} et Mⁿ⁺) sont simultanément accumulées *in situ* dans l'outil DGT, ensuite les formes sont séparées au laboratoire soit au cours de l'étape d'élution [67] ou soit lors d'une analyse chromatographique [68], [69]. Par exemple, une élution sélective permet de ne récupérer initialement qu'une seule forme d'un élément, puis une minéralisation permet de récupérer sa seconde forme. L'analyse sélective peut être basée sur une séparation chromatographique après une élution unique des différentes formes chimiques. Le principal avantage de la méthode de séparation sélective est de ne nécessiter qu'un seul outil DGT pour quantifier plusieurs formes redox d'un élément. Cependant, l'analyse chromatographique repose au préalable sur une élution simultanée, ce qui peut être problématique pour la détection lorsque les deux formes redox d'une espèce sont en concentration très différentes [69]. Il est alors nécessaire de choisir deux facteurs de dilution pour un seul échantillon mais cela rallonge la durée de la procédure d'analyse. Dans certains cas, une procédure de développement de la méthode d'analyse chromatographique peut-être nécessaire pour obtenir une séparation des éléments satisfaisante avec une résolution suffisante et un temps de séparation raisonnable.

Le Tableau 1.3 regroupe les éléments étudiés en spéciation redox par la technique DGT, en précisant la nature de la phase fixante utilisée ainsi que la méthode d'échantillonnage et de séparation. La méthode de l'échantillonnage simultané est peu représentée dans les applications de détermination de la spéciation redox par DGT. Grâce au développement de diverses phases, la méthode de l'échantillonnage sélectif a fait l'objet de nombreuses applications.

Tableau I.3 : Synthèse des méthodes et éléments pour lesquels la spéciation redox a été développée avec la technique DGT

Méthode		Eléments	Phase fixante	Référence
Echantillonnage sélectif		Cr ^{III}	Chelex	Ernstberger <i>et al.</i> [39]
		Cr ^{VI}	PQAS	Chen <i>et al.</i> [70]
			NMDG	Pan <i>et al.</i> [71]
			DE 81	Suarez <i>et al.</i> [66]
		As ^{III}	Silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl	Bennett <i>et al.</i> [53]
		As ^V	Amberlite IRA 910	Rolisola <i>et al.</i> [54]
		Sb ^{III}	Silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl	Bennett <i>et al.</i> [57]
		Se ^{IV}	Silice nano particule	Shi <i>et al.</i> [72]
Echantillonnage simultané	Elution sélective	Cr ^{III} et Cr ^{VI}	Oxyde de Zirconium	Devillers <i>et al.</i> [67]
	Séparation chromatographique	As ^{III} , As ^V , MMAs ^V et DMAs ^V	Ferrhydrite	Huynh <i>et al.</i> [73]
		Sb ^{III} et Sb ^V	Ferrhydrite	Fontanella <i>et al.</i> [68]
		Cr ^{III} et Cr ^{VI}	Oxyde de Zirconium	Gao <i>et al.</i> [69]

1.2.3.2. Application à divers éléments

1.2.3.2.1. Chrome

Le chrome existe dans l'environnement principalement sous deux degrés d'oxydation. Cr^{III} est présent sous forme cationique (Cr(OH)_n⁽³⁻ⁿ⁾⁺) ou neutre (Cr(OH)₃), alors que Cr^{VI} est présent uniquement sous forme anionique (Cr₂O₇²⁻, HCrO₄⁻ et CrO₄²⁻). Le chrome est l'élément pour

lequel le plus de développements ont été effectués. En effet, chacune des méthodes décrites ci-dessus ont été utilisées. Devillers *et al.* [67] ont développé une méthodologie basée sur une élution sélective qui permet la détermination du Cr^{III} et du Cr^{VI} après leur échantillonnage simultané avec une phase d'oxyde de zirconium. C'est au cours de l'élution que les deux formes sont séparées : une première étape d'élution (NaOH 10⁻² mol.L⁻¹) permet de récupérer uniquement le Cr^{VI}, puis une seconde étape de minéralisation permet de récupérer le Cr^{III}.

La séparation chromatographique a également fait l'objet de quelques études. Récemment, Gao *et al.* [69] ont utilisé une méthode pour différencier le Cr^{III} et le Cr^{VI} au moment de l'analyse par HPLC-ICP-MS après leur fixation et élution simultanée.

Plusieurs phases spécifiques ont été étudiées pour l'échantillonnage sélectif du Cr^{III} et du Cr^{VI}. Les propriétés de ces phases sont détaillées dans le Tableau I.4.

Tableau I.4 : Propriétés des phases pour la spéciation du chrome par échantillonnage sélectif

Espèce	Phase	Sélectivité	Capacité d'adsorption de la phase		Robustesse		Références
			Quantité	Exemple d'exposition	pH	Force ionique	
Cr ^{III}	Chelex	0,3% de Cr ^{VI}	> 200 ng	10 h à 43 µg.L ⁻¹	3-5	0,01 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	Ernstberger <i>et al.</i> [39]
Cr ^{VI}	PQAS	10% Cr ^{III}	1300 ng	120 h à 30 µg.L ⁻¹	3-12	0,001-1 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	Chen <i>et al.</i> [70]
	NMDG	5% de Cr ^{III}	70 µg	24h à 25 mg.L ⁻¹	3-10	0,0001- 0,050 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	Pan <i>et al.</i> [71]
	DE 81	17% Cr ^{III}	125 ng	4h à 60 µg.L ⁻¹	4-9	0,01-0,5 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	Suarez <i>et al.</i> [66]

La première étude de détermination de spéciation d'un élément a concerné la phase Chelex qui est la première phase utilisée lors du développement de la technique DGT [74]. La phase Chelex permettant l'échantillonnage des cations, Ernestberger *et al.* [39] l'ont testée pour l'échantillonnage sélectif du Cr^{III}. Les résultats ont montré que seulement une faible quantité de Cr^{VI} est piégée au sein de l'outil, provenant de l'équilibre entre l'hydrogel immobilisant la phase fixante et la solution. De plus, lorsqu'une phase a été déployée dans une solution mixte de Cr^{III} et de Cr^{VI}, la masse en Cr^{III} retenue sur la phase n'est pas impactée par la présence de Cr^{VI} dans la solution. La fixation en Cr^{III} est indépendante du pH mais sur une gamme restreinte (3-5). Cependant, à pH inférieur à 3, une compétition entre les ions H⁺ et Cr^{III} sur la phase entraîne une diminution de la quantité en Cr^{III} fixé.

Pour l'échantillonnage sélectif du Cr^{VI} , plusieurs phases ont été testées. Etant donné que le Cr^{VI} existe sous forme anionique, des résines échangeuses d'anions ont été utilisées pour l'échantillonner sélectivement. Les phases testées sont à base de sel d'ammonium quaternaire (PQAS) [70], de N-Méthyl-D-glucamine (NMDG) [71] ou d'acétate diéthylaminoethyl (DE81) [66]. La sélectivité de ces phases a été démontrée : une faible quantité de Cr^{III} , inférieure à 20%, est présente dans les phases fixantes. De plus, les résultats ont montré que le Cr^{III} n'est pas lié sur la phase mais provient de l'équilibre entre la solution et l'hydrogel immobilisant la phase fixante. Pour les trois phases, l'accumulation en Cr^{VI} est indépendante du pH sur une gamme large de pH (4-9) incluant la majorité des eaux naturelles. La principale différence entre les phases testées est liée à leur capacité d'adsorption, la capacité importante de la phase NMDG permet de l'utiliser lors de déploiement de longues durées (semaines) et dans des eaux fortement contaminées en Cr^{VI} . Cependant, pour la phase NMDG, l'accumulation du Cr^{VI} peut être affectée par une force ionique élevée. En effet, pour une force ionique de $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration déterminée par l'outil DGT est sous-estimée par rapport à la concentration réelle en solution. Ceci serait causé par la concentration élevée en NO_3^- qui empêcherait la fixation du Cr^{VI} sur la phase. Ces phases ne conviennent donc pas pour l'eau de mer. En revanche, la fixation du Cr^{VI} sur la phase PQAS est indépendante de la force ionique sur une gamme incluant l'eau de mer.

1.2.3.2.2. Arsenic

Similairement au chrome, l'arsenic existe dans l'environnement principalement sous deux degrés d'oxydation, l' As^{III} et l' As^{V} . De plus, l'arsenic peut être présent sous forme organique, monométhylarsenic acide (MMAs^{V}) et diméthylarsenic acide (DMAs^{V}). A la différence du chrome, l'arsenic est uniquement présent sous forme anionique (par exemple : H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-}). Huynh *et al.* [73] ont échantillonné simultanément les espèces d'arsenic avec une phase de ferrhydrite puis ils ont discriminé les espèces d'arsenic avec une séparation chromatographique (HPLC-HG-AFS). Des phases contenant des fonctions chimiques différentes ont été étudiées pour échantillonner sélectivement les formes redox de l'arsenic (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Propriétés des phases pour la spéciation de l'arsenic par échantillonnage sélectif

Espèce	Phase	Sélectivité	Capacité d'adsorption de la phase		Robustesse		Références
			Quantité	Exemple d'exposition	pH	Force ionique	
As ^{III}	Silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl	1 ng d'As ^V	77,5 µg	72 h à 50 µg.L ⁻¹	3,5-8,5	0,0001-0,75 mol.L ⁻¹ en NaNO ₃	Bennett <i>et al.</i> [53]
As ^V	Amberlite IRA 910	6-7% d'As ^{III}	280 ng	8 h à 58 µg L ⁻¹	5-9	0,001-0,05 mol.L ⁻¹ en NaCl	Rolisola <i>et al.</i> [54]

Une phase à base de silice fonctionnalisée par le 3-mercaptopropyl a été testée pour l'échantillonnage sélectif de l'As^{III} [53]. D'après la littérature, l'As^{III} se lie avec une fonction thiol (SH) présent dans la phase pour former la liaison As-S puis d'autres réactions se suivent, d'autres espèces As^{III} se lient avec les fonctions SH libres [75]. Les résultats ont démontré que la phase était sélective pour l'As^{III} par rapport à l'As^V. En effet, quelle que soit la durée d'exposition, une quantité constante et négligeable d'As^V se trouve dans la phase fixante, provenant de l'équilibre entre l'hydrogel immobilisant la phase et la solution. La capacité de la phase en As^{III} est élevée, de l'ordre de la dizaine de µg par phase. Par comparaison, elle a une capacité environ 3 fois plus importante que la phase ferrhydrite et environ 10 fois plus importante que la phase Metsorb. L'accumulation est indépendante du pH sur une large gamme (3,5-8,5). L'accumulation en As^{III} est également indépendante de la force ionique sur une large gamme de force ionique incluant les eaux faiblement et fortement minéralisées.

Rolisola *et al.* [54] ont étudié une phase constituée d'une résine échangeuse d'anions, l'Amberlite IRA 910, pour l'échantillonnage sélectif de l'As^V par interaction électrostatique. L'accumulation sur la phase en As^{III} est négligeable par rapport à la fixation en As^V donc la phase est sélective pour l'As^V. En comparaison avec la phase de silice fonctionnalisée par du 3-mercaptopropyl pour l'As^{III}, la phase a une capacité environ 300 fois plus faible en As^V. L'accumulation est stable sur une gamme de pH de 5 à 9 plus réduite que la phase à base de silice thiolée. Cependant, l'accumulation est impactée à force ionique élevée (réduction d'environ 60% à 0,1 mol L⁻¹ en NaCl). Une explication possible est une compétition entre As^V et les ions Cl⁻ qui diminue la rétention en As^V sur la phase. L'accumulation est stable sur une gamme de force ionique correspondant à une eau douce.

1.2.3.2.3. Antimoine

Tableau I.6 : Propriétés d'une phase pour l'échantillonnage sélectif de Sb^{III}

Espèce	Phase	Sélectivité	Capacité d'adsorption de la phase		Robustesse		Références
			Quantité	Exemple d'exposition	pH	Force ionique	
Sb ^{III}	Silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl	2% de Sb ^V	100 µg	30 jours à 100 µg.L ⁻¹	4-8	0,001-1 mol.L ⁻¹ en NaNO ₃ et 0,001-0,015 mol.L ⁻¹ en HCO ₃ ⁻	Bennett <i>et al.</i> [57]

L'antimoine existe dans l'environnement principalement sous forme neutre (Sb(OH)₃) correspondant à l'espèce Sb^{III} et sous forme anionique (Sb(OH)₆⁻) correspondant à l'espèce Sb^V. La phase à base de silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl a également été étudiée pour l'échantillonnage sélectif de Sb^{III} [57] (Tableau I.6). Le principe de fixation de Sb^{III} est le même que pour l'As^{III}. Les résultats ont démontré une affinité de la phase négligeable pour Sb^V, ce qui démontre la sélectivité de la phase pour Sb^{III} par rapport au Sb^V. La capacité de la phase est similaire à celle pour As^{III}. L'accumulation en Sb^{III} est indépendante du pH sur une gamme identique que pour l'échantillonnage de l'As^{III}. Bien que théoriquement la gamme de pH débute à 4, à pH inférieur à 6,5, les résultats doivent être interprétés avec précautions car la détermination de la concentration en Sb^{III} peut être faussée par une réduction de Sb^V en Sb^{III} par les fonctions thiols. L'accumulation en Sb^{III} est indépendante de la force ionique imposée par NaNO₃ sur une large gamme. Néanmoins, cette indépendance à la force ionique est fortement limitée en présence de HCO₃⁻.

1.2.3.2.4. Sélénium

Tableau I.7 : Propriétés d'une phase pour l'échantillonnage sélectif du Se^{IV}

Espèce	Phase	Sélectivité	Capacité d'adsorption de la phase		Robustesse		Références
			Quantité	Exemple d'exposition	pH	Force ionique	
Se ^{IV}	Silice nano particule	<0,02 µg de Se ^{IV}	26 µg	1 mois à 50 µg.L ⁻¹	3,6-8	(0,0001-0,2 mol.L ⁻¹ en NaNO ₃)	Shi <i>et al.</i> [72]

Le sélénium existe dans l'environnement principalement sous deux degrés d'oxydation Se^{IV} et Se^{VI} correspondant à des formes anioniques. Récemment une nouvelle nature de phase

fixante a été évaluée pour l'échantillonnage sélectif du Se^{IV} , contenant des nanoparticules de silice avec des groupements thiols et amine [72] (Tableau I.7). L'étude a démontré que la présence de Se^{VI} ne perturbe pas la détermination du Se^{IV} , ce qui permet de valider la sélectivité de la phase pour le Se^{IV} . La capacité de la phase est élevée, de l'ordre d'une dizaine de μg de Se^{IV} , ce qui permet théoriquement une exposition d'un mois dans une solution à $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Se^{IV} . L'accumulation ne dépend pas du pH sur une large gamme, similairement à l'échantillonnage sélectif de l'arsenic. A pH supérieur à 8, l'adsorption diminue, ce qui serait potentiellement causée par une diminution de la cinétique de réaction de fixation entre le sélénium et les groupements thiols. L'accumulation est indépendante de la force ionique sur une gamme incluant les eaux douces.

I.3. Limites et problèmes

Le modèle utilisé pour la quantification des métaux/métalloïdes par la technique DGT impose que le processus de diffusion soit contrôlé et connu afin d'estimer correctement la concentration en élément par l'outil DGT. Cependant, plusieurs phénomènes peuvent impacter la diffusion des éléments au sein de l'outil DGT.

I.3.1. Phénomène à l'interface solution/DGT

Par souci de simplification, le modèle de quantification communément utilisé (Équation I-4) considère que la diffusion des éléments n'a lieu que dans le dispositif DGT et est contrainte à une seule dimension. Néanmoins, cette description correspond à une vision simplifiée de la réalité.

I.3.1.1. Couche de diffusion limite et aire effective de diffusion

I.3.1.1.1. Couche limite de diffusion

Lorsqu'un outil DGT est déployé dans un milieu, il se crée une couche de solution stagnante à la surface de la DGT appelée couche limite de diffusion (CLD). Ce phénomène est la conséquence de la viscosité de l'eau à l'interface d'une surface solide et d'une solution. Ceci représente une couche supplémentaire de diffusion où un gradient de concentration se crée. De plus au niveau de la CLD, la concentration en élément à transférer est différente comparée à celle de la solution. La diffusion d'un élément vers la phase fixante est donc dépendante de l'épaisseur totale de la couche de diffusion, incluant le gel diffusif et la CLD (Figure I.6). C'est pourquoi, une épaisseur importante de la CLD peut modifier significativement le flux d'élément vers l'outil et donc impacter sur la quantification de l'élément [2].

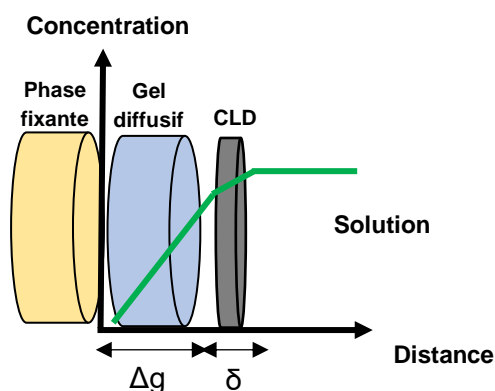


Figure I.6 : Gradients de concentration le long de la couche totale de diffusion (gel diffusif + CLD)

L'épaisseur de cette CLD est dépendante des conditions d'écoulement du milieu. Moins le milieu est agité, plus son épaisseur augmente. Warnken *et al.* [76] ont montré que l'épaisseur de la CLD est faible dans des eaux agitées, par exemple dans une rivière avec un fort débit. Dans ce cas, elle est d'environ 0,23 mm, ce qui correspond à 25% de la couche de diffusion. Dans un milieu non agité, par exemple des eaux d'un lac, l'épaisseur de la CLD est plus importante que l'épaisseur du gel diffusif. En effet, elle est d'environ 0,9 mm, ce qui représente une augmentation d'un facteur 4 par rapport à un milieu fortement agité [77].

I.3.1.1.2. Aire effective d'échantillonnage

Parallèlement à la CLD, un autre phénomène physique est susceptible de perturber le processus de diffusion tel qu'envisagé dans le modèle l'Équation I-4. En effet, au sein de cette CLD et de l'outil DGT, un phénomène de diffusion latérale se crée [78].

Sur la Figure I.7, le schéma (a) représente la diffusion supposée d'après l'Équation I-4 et le schéma (b) représente la diffusion perpendiculaire à la fenêtre d'exposition mais également la diffusion latérale aux abords de la fenêtre d'exposition. Ce phénomène de diffusion latérale augmente le flux d'élément de 20% environ vers l'outil DGT. Cette diffusion latérale est classiquement considérée au travers d'une aire effective d'échantillonnage. En effet, l'aire physique de la fenêtre d'exposition du DGT est de 3,14 cm² mais, compte tenu du flux latéral échantillonné en plus, elle correspond à une aire effective de 3,80 cm².

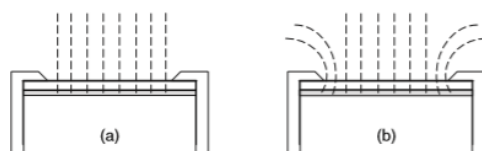


Figure I.7 : Représentation des voies de diffusion au sein de l'outil DGT : (a) diffusion supposée d'après l'Équation I-4, (b) diffusion réelle en prenant en compte la diffusion latérale aux abords de la fenêtre d'exposition [78]

I.3.1.1.3. Impacts

Ces deux phénomènes physiques, la CLD et la diffusion latérale, peuvent conduire à des erreurs de quantification. La présence d'une CLD peut causer une sous-estimation de C_{DGT}

obtenu par l'Équation I-4 par rapport à la concentration réelle du milieu d'exposition. En effet, cette augmentation du trajet de diffusion diminue le flux d'élément vers le gel fixant. Par ailleurs, la diffusion latérale peut causer une surestimation par augmentation du flux d'éléments. Dans des conditions standards, ces deux phénomènes peuvent se compenser. Par exemple, dans un milieu correctement agité, l'épaisseur de la CLD est de l'ordre de 0,23 mm, ce qui engendre une sous-estimation de l'ordre de 25%. Pour un dispositif classique de DGT l'aire effective de 3,80 cm², au lieu des 3,14 cm² habituellement considérés, engendre quant à elle une surestimation de 20%. Ces deux phénomènes étant proches en intensité, ils vont donc quasiment compenser leurs effets sur la diffusion des ET. Ainsi, Gimpel *et al.* [77] montrent que des problèmes de quantification n'apparaissent que pour des vitesses d'écoulement < 2 cm.s⁻¹. C'est pourquoi, classiquement dans les études d'outils DGT, ces phénomènes sont négligés car les DGT sont majoritairement déployés dans des milieux où les vitesses d'écoulement sont suffisantes.

En revanche, dans un milieu non agité, l'intensité des phénomènes n'est pas identique. Du fait d'une CLD importante, la concentration déterminée par outil DGT peut alors être sous-estimée d'un facteur 2. Dans ce cas, les deux phénomènes sont à prendre en compte afin de quantifier correctement les éléments dans le milieu d'exposition. L'Équation I-4 pour calculer C_{DGT} est donc remplacée par l'Équation I-8 [76] :

$$C_{DGT} = \frac{m \left(\frac{\Delta g}{D_{gel}} + \frac{\delta}{D_{eau}} \right)}{A_{eff} t} \quad \text{Équation I-8}$$

où Δg et δ sont les épaisseurs respectives du gel et de la CLD, D_{gel} et D_{eau} sont les coefficients de diffusion respectifs du gel et de la CLD et A_{eff} est l'aire de la fenêtre effective en prenant en compte la diffusion latérale (3,80 cm²).

I.3.1.2. Formation de biofilm à la surface du DGT

I.3.1.2.1. Nature du biofilm

Lors d'un déploiement d'outil DGT dans un milieu naturel, une couche appelée biofilm peut se développer sur la surface de l'outil DGT. C'est un dépôt organique qui peut être constitué de bactéries, champignons ou d'algues inclus dans une matrice d'exopolymères. De plus, des particules minérales provenant des matières en suspension peuvent s'accrocher sur ce biofilm [79]. Par exemple, il a été montré que des biofilms issus de déploiements DGT présentaient des oxydes métalliques à base de fer et de manganèse [80].

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'influencer la présence du biofilm et sa composition. La température et la lumière sont des paramètres environnementaux qui sont connus en biologie pour favoriser le développement et la croissance des bactéries, champignons et algues. Un autre facteur est la durée d'exposition de l'outil DGT. En effet, plus la durée d'exposition est longue et plus les microorganismes ont le temps de se développer et les dépôts de se faire. Par exemple, Pichette *et al.* [81] ont étudié l'effet d'un biofilm composé d'algues sur la mesure du phosphate par outil DGT. Ils ont mis en évidence la nécessité d'effectuer une exposition des DGT de maximum 4 jours et qu'une température élevée favorise le développement des algues sur la surface des dispositifs.

I.3.1.2.2. Impact sur l'accumulation des éléments

Dans les études utilisant l'échantillonnage passif, une présence de biofilm est perçue comme une perturbation pouvant impacter l'accumulation des éléments au sein de l'outil DGT. En effet, une couche de biofilm à la surface de l'échantillonneur passif peut affecter le flux d'éléments dans l'échantillonneur et donc conduire à une sous-accumulation des éléments.

Trois principales hypothèses ont été formulées dans la littérature pour expliquer comment le biofilm altère la quantification. Il est considéré que cette altération pourrait être due à une diminution du flux d'éléments dans le dispositif DGT causée par l'augmentation de l'épaisseur de diffusion, le colmatage de la surface de diffusion ou la sorption des éléments sur le biofilm. La première hypothèse considère le biofilm comme une épaisseur de diffusion supplémentaire. Feng *et al.* [82] ont remarqué que le coefficient de diffusion apparent du phosphore diminue linéairement lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. Ils ont alors proposé un modèle mathématique pour calculer un coefficient de diffusion corrigé en prenant en compte l'épaisseur du biofilm.

La deuxième hypothèse considère l'effet colmatant du biofilm. En effet, si les pores de la membrane de protection du gel diffusif sont obstrués par un biofilm, la surface disponible à la diffusion des éléments est donc limitée [81].

Néanmoins, Uher *et al.* [83] ont rejeté ces deux hypothèses car tous les métaux ne sont pas affectés de la même manière. En effet, certains éléments (Cd, Ni, Pb, V, Zn) ne sont plus accumulés dans la phase fixante après le 10^{ème} jour d'exposition, tandis que d'autres éléments (Co, Cu, Cr, Mn) continuent de s'accumuler linéairement dans la phase fixante. C'est pourquoi, ils ont suggéré une troisième hypothèse avec des possibles interactions chimiques entre le dépôt et les éléments. Différents types d'interactions peuvent avoir lieu entre le métal et le biofilm selon leur nature. Par exemple, des réactions de biosorption [84] ou d'adsorption sur des oxydes de fer et de manganèse [79] sont suspectées.

I.3.1.2.3. Impact sur la quantification des éléments

Lorsque la diffusion est perturbée par la présence de biofilm, la quantification des éléments est donc inévitablement impactée. Par exemple, Uher *et al.* [83] ont remarqué que lors d'un déploiement de 22 jours de DGT la quantification des éléments ne représente que 67% de la quantité présente. Elle est donc sous-estimée lorsqu'une couche de biofilm est présente à la surface du DGT. Dans cet exemple, les DGT ont été exposés dans un effluent d'eaux usées, un milieu d'exposition riche en matière organique assimilable, ce qui a permis la croissance rapide d'un biofilm à prédominance bactérienne. Devillers *et al.* [80] ont signalé que la quantification de Ni et des oxyanions n'était pas impactée significativement par le biofilm, alors que le Cd, Cu et Pb sont différemment impactés selon le milieu d'exposition. En effet, lorsque des DGT ont été exposés dans un étang pendant 28 jours, aucune modification de la quantification n'a été observée. A l'inverse lorsque des DGT ont été déployés dans une rivière pendant 28 jours, le biofilm cause un impact significatif pour la quantification du Cd (diminution de la quantité échantillonnée de 56%) et encore plus marqué pour Cu et Pb (diminution de 93% à 100%).

La nature de la membrane de protection utilisée dans le dispositif DGT est un paramètre pouvant impacter la quantification des éléments. Uher *et al.* [83] ont étudié deux natures de membranes, une en polyethersulfone (PES) et une en polycarbonate (PC). Bien qu'un biofilm se développe sur les deux membranes, la nature du biofilm qui se crée n'est pas similaire étant donné que les groupements fonctionnels des membranes sont différents. Cette différence de

nature conduit à des interactions différentes entre les métaux et le biofilm. C'est pourquoi, les éléments sont différemment impactés par le biofilm selon la nature de la membrane. Ils ont remarqué que la membrane PC améliore la quantification d'environ 25% pour Cd et Ni mais pas pour le Cr et le Co.

I.3.2. Effet de la force ionique

I.3.2.1. Effets observés

D'après la littérature, l'échantillonnage par DGT est souvent altéré à faible force ionique ($< 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et cela peut conduire à des résultats erratiques ou une erreur systématique de quantification par sous- ou surestimation (Tableau I.8).

Tableau I.8 : Exemples d'effets observés sur l'échantillonnage des cations et des anions à faible force ionique ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

Élément	Nature du gel	Effets observés	Références
Cations	APA	Résultats erratiques	Zhang <i>et al.</i> [28]
		Surestimation (facteur 2)	Torre <i>et al.</i> [85]
		Sous-estimation (facteur 2)	Warnken <i>et al.</i> [60]
		Sous-estimation (facteur 2)	Scally <i>et al.</i> [86]
		Résultats erratiques	Peters <i>et al.</i> [87]
	AGA	Surestimation (facteur 2)	Wang <i>et al.</i> [51]
	BIS	Surestimation (facteur 2)	Sangi <i>et al.</i> [88]
Anions	APA	Pas d'altération sur la quantification	Ding <i>et al.</i> [47]
		Résultats erratiques	Luo <i>et al.</i> [41]
		Sous-estimation ($\leq 20\%$)	Bennett <i>et al.</i> [30]

Zhang *et al.* [28] ont été les premiers à avoir observé un effet de la force ionique pour l'échantillonnage des cations. Des gels (APA) ont été immergés dans des solutions de cations. Théoriquement la concentration en éléments (C_{gel}) est égale à la concentration dans la solution d'exposition (C_{sol}). C'est le cas pour une force ionique supérieure à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Cependant, à force ionique inférieure à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, C_{gel} a été trouvée variable, correspondant à 10%-300% de C_{sol} . Cette mauvaise reproductibilité et cet écart à la théorie montrent que le gel diffusif n'est pas inerte à faible force ionique. Des résultats similaires ont été obtenus pour un gel (BIS). D'autres auteurs ont remarqué par la suite, ce genre de problème à faible force ionique pour les cations. Par exemple, Alfaro de la Torre *et al.* [85] ont observé une surestimation des concentrations en cations de 50% alors que Warnken *et al.* [60] et Scally *et al.* [86] ont identifié une sous-estimation des concentrations en cations de 50%. De plus, Peters *et al.* [87] ont

obtenu des résultats erratiques avec à la fois des sous- et surestimations des concentrations en Cd. En effet, à force ionique 10^{-4} mol.L⁻¹ une réplique indique une sous-estimation d'environ 10% alors qu'une autre réplique ne signale pas d'erreur de quantification. A force ionique 10^{-5} mol.L⁻¹, ils ont observé une surestimation de 10% et à force ionique 10^{-6} mol.L⁻¹ l'échantillonnage est sous-estimé d'environ 20%.

Concernant les anions, peu de données sont disponibles à faible force ionique et les comportements observés sont variables. Ding *et al.* [47] ont observé que l'échantillonnage n'est pas altéré alors que Luo *et al.* [41] ont obtenu des résultats erratiques et que Bennett *et al.* [30] ont signalé une sous-estimation systématique ($\leq 20\%$).

I.3.2.2. Phénomènes mis en jeu

D'après la littérature, plusieurs phénomènes ont été évoqués pour expliquer les différents effets observés à faible force ionique. Ces hypothèses ont évolué au fil du temps.

I.3.2.2.1. Diffusion du contre-ion de la phase fixante

Alfaro de la Torre *et al.* [85] ont été les premiers à proposer une hypothèse de mécanisme expliquant une surestimation des concentrations en cations par DGT à faible force ionique. Ils ont suggéré que le problème pouvait provenir de la diffusion du contre-ion Na⁺ présent dans la phase fixante Chelex. Lors d'un déploiement dans une solution à faible concentration de cations ($\sum C_{\text{cations}} \leq 2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹), il se développe un gradient de concentration pour Na⁺ entre la phase fixante et la solution. La diffusion de Na⁺ hors de l'outil DGT entraîne alors un déficit de charges positives dans la phase fixante. Afin de respecter l'électroneutralité, cela crée une augmentation de diffusion des cations depuis la solution. Bien que cette hypothèse semble fonctionner dans ce cas, elle permet seulement d'expliquer le cas d'une surestimation des concentrations pour les cations.

I.3.2.2.2. Interactions avec des charges locales du gel diffusif

Zhang *et al.* [28] et Peters *et al.* [87] ont attribué les dérives observées à faible force ionique à un autre mécanisme : des interactions des cations avec des charges locales présentes dans le gel diffusif. En effet, les gels diffusifs peuvent contenir des fonctions ionisables : pour les gels BIS et APA, elles sont dues à des groupes acrylates (AH / A⁻, pKa = 4,25) résultant de l'hydrolyse des amides [59] et pour les gels AGA elles sont dues à des groupements pyruvates (α -céto-carboxylates) [64]. Par exemple, si le gel possède des charges négatives, des cations peuvent interagir avec le gel. Dans ce cas, leur diffusion vers la phase fixante serait ralentie, provoquant ainsi une erreur de quantification. Ce serait l'effet inverse (accélération de la diffusion) si le gel avait des charges positives. De plus, ces interactions auraient lieu seulement à faible force ionique, car à force ionique élevée, ces interactions seraient neutralisées par la présence d'un excès d'électrolytes dans la solution d'exposition. Bien que cette hypothèse semble expliquer des possibles sous-estimations en cations si le gel a des charges négatives, ces interactions ne peuvent pas expliquer l'intégralité des effets observés. Par exemple, Sangi *et al.* [88] ont démontré qu'en utilisant un gel BIS, possédant des charges négatives [63], la diffusion de Cd²⁺ est accélérée à faible force ionique. Cette observation n'est pas cohérente avec l'hypothèse d'interactions avec des charges locales du gel diffusif.

I.3.2.2.3. Effet Donnan

Plusieurs études ont mis en évidence que certaines erreurs de quantification observées à faible force ionique pourraient provenir d'un équilibre de Donnan à l'interface solution/gel diffusif.

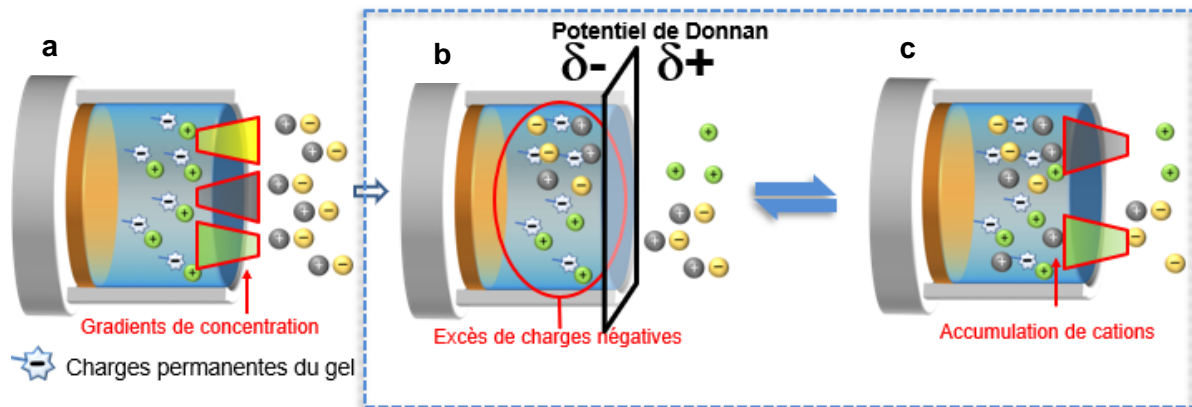


Figure I.8 : Répartition des anions et cations à l'interface solution/gel diffusif : (a) stade initial, (b) équilibre basé sur la diffusion résultant des gradients de concentration et (c) équilibre basé sur l'électroneutralité résultant des gradients électriques (avec en vert les contre-ions des charges négatives du gel diffusif, par exemple Na^+ , en gris les cations et en jaune les anions présents dans la solution d'exposition)

Au début, lorsqu'un outil DGT est déployé dans le milieu (Figure I-8a), il apparaît une différence de concentration des éléments dans le gel par rapport à la solution. Le processus de diffusion aura donc tendance à homogénéiser ces concentrations. Dans le cas d'un gel possédant des charges négatives non mobiles, une fois les concentrations homogènes, l'électroneutralité n'est pas respectée car il apparaît un excès de charges négatives dans le gel (Figure I-8b). Les composés ioniques vont donc se déplacer pour réduire le gradient électrique. Les gradients de concentration et électriques vont induire des mouvements opposés jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint entre les deux phénomènes, l'équilibre de Donnan. Cet équilibre va conduire à une accumulation de cations dans le gel diffusif à l'interface solution/gel diffusif (Figure I-8c) par rapport à la solution. Ainsi, le gradient de concentration de ces cations dans l'échantillonneur sera plus important que celui existant entre l'échantillonneur et la solution. Cela va entraîner une augmentation du flux de l'élément vers la phase fixante et donc une surestimation de la concentration estimée par DGT par rapport à la concentration réelle en solution. Le même problème de quantification pourrait se produire pour les anions si le gel avait des charges positives.

Théoriquement, l'effet Donnan ne se produirait pas lorsque les DGT sont déployés dans des solutions de force ionique plus élevée ($\geq 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). En effet, les charges permanentes du gel seraient compensées par les électrolytes en excès dans la solution, ce qui empêcherait un changement significatif du gradient de concentration de l'analyte ciblé. Ainsi, pour des gels AGA et BIS, Fatin-Rouge *et al.* [64], Yezek *et al.* [63] et Yezek *et al.* [89] ont démontré que l'effet Donnan était négligeable pour les analytes à force ionique classique ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

D'après la littérature pour les gels AGA et BIS, il est bien établi que des erreurs de quantification sont causées par effet Donnan, dues à des charges négatives présentes dans ces gels [63], [64], [89]. Concernant le gel APA, l'effet Donnan est souvent utilisé pour

expliquer les effets observés, cependant il reste certaines incohérences. En effet, plusieurs auteurs ont observé une sous-estimation en cations à faible force ionique [60], [86]. La seule possibilité qui peut expliquer cette sous-estimation serait une présence de charges positives au sein du gel. Cependant d'après les propriétés d'un gel APA, seules des charges négatives sont susceptibles d'être présentes au sein du gel [59].

I.4. Objectifs de la thèse

D'après la synthèse bibliographique, la technique DGT est performante pour quantifier les éléments dans un milieu aquatique. Depuis le développement et la validation de la première configuration de l'outil DGT plusieurs modifications ont eu lieu. Ces modifications ont eu pour objectif d'étendre la gamme d'application de l'outil. Elles ont principalement concerné le choix de la nature de la phase fixante et de la nature du gel diffusif, mais également les caractéristiques du milieu d'exposition (pH, force ionique...) et les éléments échantillonnés. Cependant, d'après la littérature, certaines configurations peuvent conduire à une quantification incorrecte.

C'est pourquoi l'objectif principal de cette thèse est d'évaluer les conséquences de certaines modifications sur la justesse de la quantification par la technique DGT et de mieux comprendre les mécanismes associés. La première modification étudiée correspond à l'extension d'un échantillonneur déjà validé pour un nouvel analyte. Elle sera illustrée au travers de la transposition à l'échantillonnage sélectif du Se^{IV} par une phase de silice fonctionnalisée par du 3-mercaptopropyle, déjà validée pour l'échantillonnage de As^{III} et Sb^{III} . La deuxième modification porte sur les caractéristiques des milieux échantillonnés. Ainsi le comportement de deux natures de gels diffusifs (APA et AGA) sera étudié lors de l'échantillonnage à faible force ionique d'éléments de valence diverses.

Partie II. Matériel et méthode

Ce chapitre est une présentation du matériel et des méthodes utilisées. La première partie est une synthèse des procédures génériques et des conditions expérimentales des solutions d'exposition. La deuxième partie a pour but de décrire les différentes configurations d'outil DGT et la préparation des gels dans le cas où les gels ont été fabriqués au laboratoire. La troisième partie concerne le démontage de l'outil DGT et la récupération de l'analyte. La quatrième partie détaille les procédures utilisées pour l'évaluation de la phase à base de silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl. La cinquième partie décrit les procédures mise en place pour étudier l'effet du pH et de la force ionique. La sixième partie vise à décrire les techniques analytiques utilisées. La septième partie est consacrée aux analyses statistiques.

II.1. Généralités

II.1.1. Procédures génériques

De l'eau ultrapure (EUP) (Sartorius, résistivité $>18,2 \text{ M}\Omega$) a été utilisée pour le rinçage du matériel, la préparation des solutions et la dilution des échantillons.

L'intégralité du matériel utilisé est soit à usage unique en plastique PP (polypropylène), soit préalablement décontaminé : lavé 3 fois avec de l'EUP, trempé dans un bain d'acide (HNO_3 10%) pendant une nuit puis rincé 3 fois avec de l'EUP.

Toutes les solutions ont été préparées à partir de réactifs de qualité analytique. Les expérimentations ont été réalisées dans une salle où la température ambiante est régulée à $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

II.1.2. Préparation des solutions d'exposition

Les solutions d'exposition sont préparées par dilution de solutions mères. Ces solutions mères ont été préparées à partir de sels (Tableau II.1) puis conservées à 4°C .

Tableau II.1: Les éléments étudiés et leurs sels correspondants

Eléments	Sels
Al ^{III}	Al(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O
As ^V	Na ₂ HAsO ₄
Cd ^{II}	Cd(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O
Cr ^{III}	Cr(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O
Cr ^{VI}	K ₂ CrO ₄
Cu ^{II}	Cu(NO ₃) ₂ , 3H ₂ O
Ni ^{II}	Ni(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O
Pb ^{II}	Pb(NO ₃) ₂
Se ^{IV}	Na ₂ SeO ₃ , 5H ₂ O
Se ^{VI}	Na ₂ SeO ₄ , 10H ₂ O

Les solutions d'exposition sont préparées dans un bécher en plastique PEHD (polyéthylène haute densité) et mises sous agitation la veille de l'expérimentation pour permettre d'équilibrer la solution avec le CO₂ atmosphérique. Afin d'éviter l'évaporation de la solution et donc une modification de la concentration en solution au cours de l'expérimentation, la surface du bécher est recouverte de parafilm.

Le pH a été ajusté par ajout d'HNO₃ ou de NaOH (10⁻² mol.L⁻¹ ou 1 mol.L⁻¹). De plus, pour le chapitre III, une solution d'acide 3-morpholino-1-propanesulfonique (MOPS) (10⁻² mol.L⁻¹) a été utilisée pour tamponner le pH à 7 et une solution de carbonate de sodium (10⁻² mol.L⁻¹) pour stabiliser le pH à 9.

La force ionique a été fixée par ajout de NaNO₃. Pour les solutions de faible force ionique (< 10⁻³ mol.L⁻¹), elle a été ajustée en prenant en compte la présence initiale des éléments étudiés et l'ajustement du pH.

Le pH et la température de la solution ont été contrôlés en début et en fin des expositions DGT. Pour les expositions de plus d'une journée, les mesures ont eu lieu au minimum toutes les 14 h.

La concentration des solutions d'exposition a été systématiquement contrôlée afin de déterminer la concentration dissoute réelle, en réalisant des prélèvements au minimum au début et à la fin de chaque expérience. Les échantillons ont été immédiatement filtrés avec des filtres seringues en nylon de 0,45 µm de porosité, puis acidifiés avec 1% (V/V) d'HNO₃ et conservés à 4°C avant l'analyse. Pour les expérimentations sur l'étude de la force ionique (chapitres IV et V) un contrôle strict de la concentration en solution réelle a été réalisé. Pour cela, les prélèvements ont eu lieu toutes les heures pour les solutions servant à l'étude des cations et toutes les 4 h pour les solutions servant à l'étude des anions.

II.2. Préparation des échantillonneurs DGT

Dans le cadre de cette thèse, différentes configurations d'échantillonneurs DGT ont été utilisés en fonction des éléments ciblés. Selon l'application visée, la nature de la phase fixante et du gel diffusif peut varier. C'est également le cas pour la présence ou non de membrane de protection à la surface de l'échantillonneur DGT. Pour chaque élément ciblé, la configuration utilisée est précisée dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Les différentes configurations d'échantillonneurs DGT utilisés

Éléments ciblés	Phase fixante	Gel diffusif	Membrane de protection
Se ^{IV}	Silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl-AGA	APA	Polycarbonate
Al ^{III} , Cr ^{III} , Cu ^{II} ,	Chelex-APA ou Chelex-AGA	APA ou AGA	Polycarbonate
Cd ^{II} , Ni ^{II} , Pb ^{II}	Chelex-APA	APA	Pas de membrane
As ^V , Cr ^{VI}	Zirconium-APA	APA	Pas de membrane

II.2.1. Préparation des gels diffusifs à base d'APA

Selon les applications, certains gels diffusifs APA (épaisseur 0,77 mm) ont été achetés à DGT Research Ltd. (Lancaster University, UK) (cf. chapitres IV et V) et d'autres ont été fabriqués au laboratoire selon le protocole de Davison et Zhang [2] (cf. chapitres IV et V). Les phases fixantes à base d'APA (Chelex-APA et Zirconium-APA) ont été intégralement achetées à DGT Research Ltd. (Lancaster University, UK). C'est pourquoi, seulement la fabrication des gels diffusifs APA sera détaillée ici.

La première étape consiste à fabriquer une solution à 15% m/V de monomère et 0,3% m/V d'agent réticulant. Pour préparer 10 mL de solution stock, il est nécessaire d'introduire dans un tube : 3,75 mL de solution d'acrylamide à 40% (m/m, préparée sous sorbonne), 4,75 mL d'EUP et 1,5 mL d'agent réticulant (cross-linker dérivé de l'agarose, acheté chez DGT Research Ltd). La solution stock est ensuite mélangée au vortex. La seconde étape consiste à procéder à la polymérisation du gel par ajout de l'initiateur puis du catalyseur à la solution de monomère sous sorbonne. 70 µL de solution de persulfate d'ammonium à 10% (m/m préparée le jour même) et 25 µL de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TEMED) sont ajoutés directement dans 10 mL de solution de monomère. Entre chaque ajout, la solution est mélangée au vortex. La solution obtenue est ensuite introduite à l'aide d'une micropipette entre deux plaques de verre avec un écarteur en Téflon d'épaisseur 0,5 mm. Les plaques sont maintenues avec des pinces de serrage. Le montage est ensuite placé dans une étuve à 45°C pendant 45 min. La plaque de gel ainsi obtenue est décollée du montage puis mise à tremper pendant 24 h dans des bains d'EUP (500 mL / plaque de gel). L'EUP doit être renouvelée au moins 5 fois afin de permettre l'élimination de l'excès des réactifs de polymérisation. La plaque de gel est ensuite découpée à l'aide d'un emporte-pièce de 2,5 cm de diamètre pour obtenir

des disques de gel diffusif. Avant l'utilisation des gels, ils sont conservés au minimum 24 h dans une solution d'EUP ajustée à une force ionique de 10^{-2} mol.L⁻¹ (NaNO₃).

II.2.2. Préparation des gels diffusifs et des phases fixantes à base d'AGA

L'intégralité des gels diffusifs et des phases fixantes à base d'AGA ont été fabriqués au laboratoire.

La préparation d'un gel diffusif à base d'AGA (épaisseur 0,75 mm) consiste à réaliser une solution d'agarose à 15 g.L⁻¹. Pour 7 mL de solution, 105 mg d'agarose sont pesés dans un tube puis mouillés avec 1 mL d'EUP froide. Ensuite, 6 mL d'EUP préalablement chauffée à 80 °C, sont introduits dans le tube. Le mélange est agité fortement, puis chauffé dans un bain marie à 80 °C pendant environ 15 min, en agitant régulièrement jusqu'à ce que l'agarose soit bien dissous et que la solution devienne transparente. Cette solution est ensuite coulée, en utilisant une micropipette, entre deux plaques de verre préalablement chauffées pendant 15 min dans une étuve à 70 °C. Les plaques sont espacées avec un écarteur de 0,75 mm et maintenues avec des pinces de serrage. Le montage est ensuite laissé à température ambiante pendant environ 1 h, le processus de gélification s'effectuant vers 36 °C. Le gel diffusif est ensuite découpé directement sur la plaque à l'aide d'un emporte-pièce de 2,5 cm. Les disques sont rincés à l'EUP 2-3 fois, puis conservés dans un bain d'EUP ajusté à une force ionique 10^{-2} mol.L⁻¹ (NaNO₃) pendant au minimum 24 h avant utilisation [51].

La phase fixante à base de silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl est préparée à partir de la même solution d'agarose. L'agarose a été privilégié par rapport au polyacrylamide, car son utilisation conduit à une meilleure homogénéité de répartition de la phase. 700 mg de silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl (Aldrich) sont introduits dans 7 mL de solution d'agarose à 15 g.L⁻¹. Ensuite, la procédure de coulage et de conservation est la même que pour un gel diffusif AGA. Cependant, pour obtenir une épaisseur standard de phase fixante, un écarteur de 0,5 mm est positionné entre les deux plaques lors du montage. Lors de la gélification il est nécessaire de poser la plaque à l'horizontale pour obtenir une plaque de gel homogène en évitant ainsi la décantation de la poudre.

II.2.3. Montage des échantillonneurs DGT

Le montage d'un échantillonneur consiste à superposer successivement, à l'aide de pinces et/ou spatules, sur le support de l'outil DGT (acheté à DGT Research Ltd.), une phase fixante, un gel diffusif, puis éventuellement une membrane de protection en polycarbonate de 0,22 µm de porosité. Pour les études consacrées à l'effet de la force ionique, la membrane de protection n'a pas été utilisée afin de s'assurer qu'elle ne contribuait pas aux phénomènes observés. Ensuite, une bague est délicatement clipsée sur le support pour sceller l'outil DGT. Pour les expérimentations à faible force ionique (10^{-4} mol.L⁻¹), les gels diffusifs ont été mis à équilibrer au préalable en les plaçant pendant une nuit dans une solution d'EUP avec 10^{-4} mol.L⁻¹ de NaNO₃.

Une fois les échantillonneurs montés ils sont soit utilisés directement ou conservés dans un sac zippé avec un papier absorbant humide afin de ne pas dessécher les gels.

II.3. Exploitation des échantillonneurs

II.3.1. Récupération de l'analyte

Une fois l'exposition terminée, les DGT sont retirés de la solution et immédiatement rincés avec de l'EUP. Ils sont ensuite démontés à l'aide de spatules et de pinces. Tout d'abord la bague est déclipée. Si une membrane protectrice est présente, elle est retirée. Ensuite, le gel diffusif et la phase fixante sont récupérés. La phase fixante est rincée en faisant couler de l'EUP sur le disque afin d'éliminer la pellicule de solution d'exposition présente à sa surface. Si une analyse du gel diffusif est nécessaire, le rinçage s'effectue de la même façon. Les gels sont ensuite séchés sur du papier absorbant afin d'éliminer l'eau de rinçage. Les gels sont déposés dans un tube. Les éléments présents dans le gel diffusif et dans la phase fixante sont remis en solution pour analyse soit par minéralisation, soit par élution.

II.3.2. Minéralisation des phases fixantes

Théoriquement, la minéralisation conduit à une récupération totale de la quantité présente dans la phase.

Chaque phase fixante est introduite individuellement dans un tube en téflon avec 2 mL d' HNO_3 et 4 mL d' H_2O_2 . Après au minimum 4 h, pour permettre le dégazage du mélange, les tubes sont chauffés à 180 °C pendant 40 min en utilisant un système de micro-onde (Multiwave Go, Anton Paar). Le minéralisat obtenu est ensuite transféré dans une fiole jaugée puis complétée à l'EUP. Cette opération permet d'obtenir un volume précis de minéralisat.

II.3.3. Elution des phases fixantes et des gels diffusifs

L'élution consiste à tremper le gel dans une solution de volume connu d'éluant à température ambiante. Les conditions de l'élution dépendent principalement de la phase fixante et peuvent également varier en fonction de l'élément étudié. Dans le cas des gels diffusifs, ils ont été élués avec la même procédure que la phase fixante associée au sein de l'outil DGT (Tableau II.3).

Tableau II.3 : Conditions d'élution des différentes phases étudiés

Phase	Eluant	Volume	Durée	Référence
Silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl	1 mol.L ⁻¹ d' HNO_3 et 10 ⁻² mol.L ⁻¹ de KIO_3	2 mL	24 h	Sahin <i>et al.</i> [90]
Chelex	1 mol.L ⁻¹ d' HNO_3	1 mL	24 h	Warnken <i>et al.</i> [91]
Oxyde de zirconium	0,2 mol.L ⁻¹ de NaOH et de 0,5 mol.L ⁻¹ H_2O_2	1 mL	4 h	Ding <i>et al.</i> [47]

A l'inverse de la minéralisation, l'élution conduit à une récupération non totale de la quantité d'élément au sein du gel. C'est pourquoi, la masse accumulée (m) est donc calculée en prenant en compte un facteur d'élution (f_e) correspondant à la capacité de l'élution à décrocher l'élément présent dans le gel (Équation II-1) :

$$m = \frac{C_e V_e}{f_e} \text{ Équation II-1}$$

avec C_e la concentration en élément dans l'éluat, V_e le volume d'éluat.

Le facteur f_e peut être déterminé expérimentalement au laboratoire ou sélectionné d'après la littérature. Les valeurs utilisées sont récapitulées dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Valeurs de f_e utilisés dans ce manuscrit

Elément	f_e	Référence
Cations	0,80	Warnken <i>et al.</i> [91]
As ^V	0,80	Ding <i>et al.</i> [47]
Cr ^{VI}	0,96	Ding <i>et al.</i> [47]
Se ^{IV}	0,76	laboratoire

Le facteur f_e du Se^{IV} a été expérimentalement déterminé au laboratoire. Pour cela, 10 phases fixantes ont été individuellement exposées pendant 16 h dans une solution contenant 1 µg de Se^{IV} à pH 5,5 et force ionique 10⁻² mol.L⁻¹ (NaNO₃). Après récupération, 5 phases ont été éluées et 5 phases ont été minéralisées. Le facteur d'éluat a été déterminé en effectuant le rapport de la quantité éluée en Se^{IV} avec la quantité initialement fixée (considérée équivalente à celle récupérée par minéralisation sur les autres réplicats d'exposition) selon l'Équation II-2 :

$$f_e = \frac{m_{\text{éluée}}}{m_{\text{minéralisée}}} \times 100 \text{ Équation II-2}$$

avec $m_{\text{éluée}}$ la masse extraite par éluée et $m_{\text{minéralisée}}$ la masse récupérée par minéralisation.

II.3.4. Détermination des coefficients de diffusion

Dans le cadre de cette thèse, la méthode de la cellule de diffusion a été utilisée pour déterminer les coefficients de diffusion. Le principe de cette méthode a été précédemment expliqué dans le chapitre I (cf. I.2.2.1). Les détails techniques seront présentés ci-dessous.

La cellule de diffusion est constituée de deux compartiments en téflon connectés par une ouverture cylindrique de 1,5 cm de diamètre dans laquelle est placé un gel diffusif. Le compartiment source est rempli avec 70 mL de solution d'EUP dopée en éléments cibles, en fixant le pH (ajout de HNO₃ ou NaOH) et la force ionique (par NaNO₃). Le compartiment récepteur est rempli avec 70 mL de solution de même composition que le compartiment source mais sans le dopage en éléments cibles. Les compartiments sont agités à l'aide d'un agitateur à hélices. Le gel diffusif est préalablement équilibré une nuit dans 30 mL de la solution réceptrice.

Des prélèvements sont réalisés dans le compartiment récepteur toutes les 10 min ou 1 h puis acidifiés avec 1% (V/V) d'HNO₃ et analysés pour déterminer la masse d'élément (m) ayant diffusé à travers le gel diffusif. Ces prélèvements sont également réalisés dans le compartiment source afin de suivre la stabilité de la solution.

Un coefficient de diffusion D peut alors être déduit à partir d'une régression linéaire $m=f(t)$ et selon l'Équation I-5 (chapitre I).

$$D_{cell} = \frac{k \Delta g}{C_{source} A_{cell}} \quad \text{Équation I-5}$$

Pour toutes les expérimentations, quelle que soit l'origine de la donnée (expérimentale ou issue de la littérature), les valeurs de coefficients de diffusion (D) ont été corrigés en prenant en compte la température expérimentale de la solution en utilisant la relation de Stokes-Einstein (Équation I-7) :

$$\frac{D_1 T_1}{\eta_1} = \frac{D_2 T_2}{\eta_2} \quad \text{Équation I-7}$$

avec T la température et η la viscosité de l'eau (valeur issue du NIST chemistry WebBook).

II.4. Evaluation de la phase à base de silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl

Afin d'évaluer la phase à base de silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl pour l'échantillonnage sélectif du Se^{IV} plusieurs expérimentations ont été effectuées.

II.4.1. Etude de la sélectivité

Tout d'abord, la sélectivité de la phase pour l'échantillonnage du Se^{IV} par rapport au Se^{VI} a été évaluée. Pour cela des phases fixantes (n = 5) ont été individuellement immergées dans des solutions de Se^{IV} (10 mL, 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$) ou de Se^{VI} (10 mL, 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou 10 mg.L^{-1}), en fixant la force ionique avec du NaNO₃ (10⁻² mol.L⁻¹). Pendant 16 h, ces phases immergées ont été agitées sur une table d'agitation elliptique (170 tours / min). Les solutions ont été prélevées avant d'introduire les phases (t_0) et après avoir retiré les phases (t_f) afin d'en déduire les masses en Se^{IV} ou Se^{VI}. Théoriquement, la quantité qui a disparu de la solution entre t_0 et t_f correspond à la quantité de Se^{IV} ou Se^{VI} fixée sur la phase. Le pourcentage de composé sélénié fixé peut alors être déduit de l'Equation II-3 :

$$\% \text{ fixé} = \frac{m_{t_0} - m_{t_f}}{m_{t_0}} * 100 \quad \text{Équation II-3}$$

Des contrôles (n = 2) contenant des gels en agarose pure sans silice thiolée ont été réalisés afin de voir si la présence d'agarose n'engendre pas une fixation artefactuelle de sélénium.

II.4.2. Détermination de la capacité d'accumulation

La gamme de linéarité d'accumulation du Se^{IV} au sein de la phase a été étudiée afin d'en déduire la capacité d'accumulation effective maximale de la phase.

Pour cela, des DGT ($n = 2$) ont été déployés dans des solutions de 0,5 L ou de 5 L de force ionique fixe à 10^{-2} mol.L⁻¹ en NaNO₃ et dopées en Se^{IV} (15 µg.L⁻¹, 45 µg.L⁻¹ ou 172 µg.L⁻¹). Les DGT ont été retirés après différents temps d'immersion (de 2 h à 72 h) pour obtenir une gamme croissante de doses d'exposition (produit de la concentration et du temps d'exposition C.t) : de 88 à 8 052 h.µg.L⁻¹. Les phases fixantes ont été éluées afin de déterminer les masses accumulées (cf. II.3.3). Un prélèvement dans chaque solution d'exposition a eu lieu au début de l'exposition et après chaque retrait de DGT afin de vérifier la stabilité de la concentration en Se^{IV}.

En traçant la droite correspondante à la masse accumulée en Se^{IV} dans l'outil DGT (m) en fonction de la dose d'exposition en Se^{IV} (produit de la concentration et du temps d'exposition C.t), la gamme de linéarité peut être déduite. Dès qu'une rupture de linéarité est observée, cela veut dire que la capacité effective maximale de la phase est atteinte. Par ailleurs, il a été vérifié que l'accumulation observée est bien conforme à l'accumulation théorique prévue par l'Equation I-4 (cf. partie I.2.2). Si les droites expérimentale et théorique se superposent, cela signifie que l'accumulation est conforme à la théorie, validant le fonctionnement de l'outil.

II.4.3. Distribution du sélénium au sein de l'outil DGT

Afin d'étudier la répartition du sélénium dans les différents compartiments du système DGT, des expositions à des fortes concentrations ont été réalisées. Des outils DGT composés d'une phase fixante en silice thiolée ($n=3$) et des DGT de contrôle, avec un disque en téflon à la place de la phase à base de silice thiolée, ($n=3$) ont été déployés dans une solution fortement concentrée en Se^{IV} (2 mg.L⁻¹) en fixant le pH à 5,5 et la force ionique à 10^{-2} mol.L⁻¹. Après 24 h d'exposition, les phases fixantes et les gels diffusifs ont été minéralisés pour quantifier le sélénium présent dans chacune des couches de l'outil DGT.

II.5. Etude de l'effet du pH et de la force ionique

L'effet du pH sur l'échantillonnage du Se^{IV} a été mis en évidence en déployant des dispositifs DGT composés d'une phase fixante en silice thiolée ($n = 3$) pendant 24 h dans des solutions (2 L) de Se^{IV} (20 µg.L⁻¹), en fixant la force ionique avec du NaNO₃ 10^{-2} mol.L⁻¹ et en ajustant le pH à 3, 5, 7 ou 9 (cf. partie II.1.2).

Similairement à l'étude de l'effet pH, l'effet de la force ionique sur l'échantillonnage du Se^{IV} a également été étudié. Pour cela, des outils DGT composés d'une phase fixante en silice thiolée ($n = 3$) ont été déployés pendant 24 h dans des solutions (2 L) de Se^{IV} (20 µg.L⁻¹) en fixant le pH à 5,5 et en ajustant la force ionique avec du NaNO₃ à 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 1 mol.L⁻¹.

L'effet de la force ionique sur l'échantillonnage de quatre cations divalents (Cd^{II}, Cu^{II}, Ni^{II} et Pb^{II}), de deux cations trivalents (Al^{III} et Cr^{III}) et de deux anions (As^V et Cr^{VI}) a été également spécifiquement étudié. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode DGT et dans certains cas la cellule de diffusion. Pour cela, l'échantillonnage a été évalué dans des solutions contenant 1 µmol.L⁻¹ pour les cations et 1 µmol.L⁻¹ ou 30 µmol.L⁻¹ pour les anions à différentes force ioniques (10^{-4} mol.L⁻¹, 10^{-3} mol.L⁻¹ ou 10^{-2} mol.L⁻¹). Les expérimentations ont été réalisées à pH 4, 6 et 8.

II.6. Analyse des éléments traces

Les techniques analytiques utilisées reposent sur une détermination des concentrations en éléments des échantillons grâce à une droite d'étalonnage réalisée à partir d'un étalonnage

externe. Lors des séquences d'analyses, une solution étalon a été analysée régulièrement (tous les 10 échantillons) pour vérifier la stabilité de l'appareil. Des blancs (EUP acidifiée à 1% ou 2% V/V de HNO₃) ont également été analysés au début et régulièrement au cours de la séquence (tous les 10 échantillons) pour repérer une éventuelle contamination en élément dans l'appareil analytique. Une solution de contrôle, a également été analysée en début et en fin de séquence pour contrôler la justesse des résultats. Ces solutions peuvent être soit préparée indépendamment de la solution étalon ou provenir d'une solution commerciale (SLRC-5, National Research Council, Canada). Les solutions d'exposition, les éluats, les minéralisats ont été analysés, en fonction de l'objectif visé, par une des trois techniques analytiques suivante. Si les blancs et les étalons et les contrôles sont stables et conformes cela permet de valider la séquence analytique. A l'inverse, dès que des résultats anormaux sur l'analyse des blancs et des contrôles a été repérés la séquence analytique est invalidée.

II.6.1. Spectrométrie d'absorption atomique à four graphite

La teneur totale en sélénium dans les solutions d'exposition, les éluats et les minéralisats a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (GF-AAS, Agilent 240Z).

L'échantillon est injecté dans un tube pyrolytique puis séché pour éliminer l'eau présent dans l'échantillon, pyrolysé pour éliminer la matrice et atomisé. L'absorbance d'un rayonnement émis à l'aide d'une lampe à cathode creuse de longueur d'onde spécifique à l'élément à analyser (196 nm) est mesurée.

L'ajout d'un modificateur (Pd(NO₃)₂ à 1 g.L⁻¹) dans l'échantillon est nécessaire pour l'analyse du sélénium afin de stabiliser l'analyte durant la pyrolyse.

La limite de quantification (LQ) ayant été estimée à 4 µg.L⁻¹, les échantillons ont été dilués afin de mesurer une concentration dans la gamme de 10-75 µg.L⁻¹. Toutes les solutions analysées ont été acidifiées à 1% (V/V) en HNO₃.

II.6.2. Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif

Les analyses multi-élémentaires des éléments traces (Al, As, Cd, Cu, Cr, Ni et Pb) ont été réalisées par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS, Agilent 7700X). Similairement à la technique analytique précédente, cette technique permet d'accéder à la teneur totale en élément.

L'échantillon est injecté dans l'appareil, puis il est nébulisé et ionisé. La séparation des éléments s'effectue en fonction de leur ratio masse sur charge.

Deux étalons internes ont été utilisés pour déterminer les concentrations en éléments dans les échantillons: L'indium (¹¹⁵In) pour l'analyse de l'Al, As, Cd, Cu, Cr, Ni et le bismuth (²⁰⁹Bi) pour l'analyse du Pb.

Les LQ des éléments sont présentés dans le Tableau II.5. Les échantillons ont été dilués afin de mesurer une concentration dans la gamme de 5-70 µg.L⁻¹.

Tableau II.5 : Limites de quantification des éléments étudiés en ICP-MS

Elément	Al	As	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb
LQ (µg.L ⁻¹)	5	0,02	0,02	0,2	0,04	0,2	0,04

Pour la détermination des concentrations des anions échantillonnés avec des DGT-Zirconium (As^V et Cr^{VI}), les éluats ont été dilués 20 fois pour diminuer la concentration en Na⁺ dans les

échantillons (< 5 mmol.L⁻¹) et améliorer la sensibilité de l'ICP-MS pour l'analyse des anions [42], [46].

Toutes les solutions analysées ont été préalablement acidifiées à 2% (V/V) en HNO₃.

II.6.3. Chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de fluorescence atomique

Afin d'accéder à la spéciation du sélénium (Se^{IV}, Se^{VI}), les solutions d'exposition et les éluats ont été analysés par chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de fluorescence atomique (HPLC-AFS) [92].

La séparation des espèces de sélénium s'effectue dans une colonne échangeuse d'anions (Hamilton PRPX100, pompe péristaltique, phase mobile 30.10⁻³ mol.L⁻¹ de NH₄H₂PO₄ à 1 mL.min⁻¹). Les analytes sortant de la colonne sont rendus volatils par réaction d'hydruration (ajout de HCl 3 mol.L⁻¹ et NaBH₄ 2,5 % m/V) et sont transportés à une flamme air/hydrogène par un flux d'argon. Le Se^{VI} ne pouvant pas subir la réaction d'hydruration, une étape est nécessaire pour le réduire en Se^{IV}. C'est pourquoi, une solution de KI et une irradiation UV sont ajoutées entre les étapes de séparation et d'hydruration.

Une lampe à cathode creuse spécifique au sélénium (196 nm) est employée pour la détection.

Une LQ de 1 µg.L⁻¹ a été estimée pour le Se^{IV} et Se^{VI}. Les échantillons ont été dilués afin de mesurer une concentration dans la gamme de 5-50 µg.L⁻¹.

II.7. Statistiques

Dans le chapitre III, les résultats sont présentés sous forme d'une valeur moyenne et d'un écart type de la moyenne (S_m) calculée selon l'Équation II-4 :

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{n}} \text{ Équation II-4}$$

avec S l'écart type des répliques et n le nombre de répliques.

Des analyses statistiques ont été effectuées sur les valeurs de D et de masses accumulées pour mettre en évidence si l'effet du pH et de la force ionique modifie significativement la diffusion et l'accumulation en sélénium au sein de l'outil DGT. Dans les chapitres IV et V, des analyses statistiques ont été réalisées sur les valeurs de C_{DGT} et D_{eff} pour savoir si la différence est significative entre deux forces ioniques (10⁻⁴ mol.L⁻¹ et 10⁻² mol.L⁻¹). Pour cela, tout d'abord, un test de Fisher a été utilisé pour vérifier l'égalité des variances. Ensuite, si les variances sont égales, un test de Student a été effectué pour vérifier l'égalité des moyennes.

L'intégralité des tests statistiques ont été réalisés avec un niveau de probabilité p ≤ 0,05.

Partie III. Evaluation d'une phase fixante à base de silice mercapto fonctionnalisée pour l'échantillonnage sélectif par DGT de Se^{IV}.

Le sélénium est considéré comme un élément essentiel à faible concentration, mais toxique quand celle-ci augmente. Une déficience en sélénium peut conduire à des problèmes de santé comme la maladie de Keshan. A l'inverse à forte dose, cela peut causer une perte de cheveux et des ongles ou des troubles du système nerveux [93].

Le sélénium est présent dans l'environnement principalement sous deux degrés d'oxydation, le sélénite (Se^{IV}) et le sélénate (Se^{VI}). La surveillance de la qualité de l'environnement étant réalisée en routine, elle utilise des méthodes simples et éprouvées. Ainsi, le seul sélénium total est dosé sans distinction des deux degrés d'oxydation, alors qu'ils présentent des propriétés chimiques et toxicologiques différentes, et donc des impacts environnementaux différents [94], [95]. En effet, le sélénite est plus toxique sur les organismes aquatiques que le sélénate [96]. C'est pourquoi, un échantillonnage sélectif des divers degrés d'oxydation serait intéressant afin d'évaluer au mieux l'impact environnemental de la présence de sélénium.

Le travail présenté dans ce chapitre consiste à évaluer une phase à base de silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl contenant des fonctions thiols pour l'échantillonnage sélectif par DGT du Se^{IV}. Cette phase a déjà été validée par Bennett *et al.* [53], [57] pour l'échantillonnage sélectif par DGT de As^{III} et Sb^{III}. Etant donné que les fonctions thiols se sont montrées sélective pour le Se^{IV} [90], [97] dans des études de pré-concentration du sélénium, il semble intéressant de les évaluer pour l'échantillonnage du Se^{IV} par DGT.

La procédure expérimentale a tout d'abord consisté à évaluer la sélectivité de la phase pour le Se^{IV}. Ensuite, afin d'évaluer la robustesse de l'échantillonnage la capacité de la phase ainsi que l'effet du pH et de la force ionique ont été étudiés. Enfin, le mécanisme de fixation du Se^{IV} sur la phase a été documenté et discuté.

La section suivante est composée d'un article publié dans la revue Talanta (<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.086>). Le matériel complémentaire (« supplementary material ») a été intégré dans le corps de l'article.

Pommier A.-L., Simon S., Buzier R., Guibaud G. (2019). Evaluation of a mercapto-functionalized silica binding phase for the selective sampling of Se^{IV} by Diffusive Gradients in Thin films. Talanta 199, 590-595

Evaluation of a mercapto-functionalized silica binding phase for the selective sampling of Se^{IV} by Diffusive Gradients in Thin films

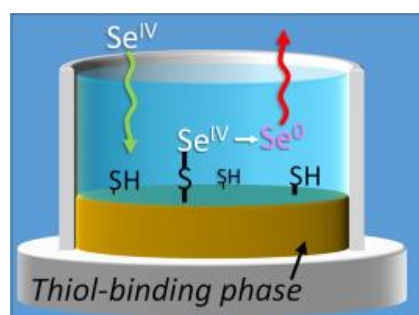
Anne-Lise Pommier, Stéphane Simon[□], Rémy Buzier, Gilles Guibaud
University of Limoges, PEIRENE-EquipeDIQeau-URA IRSTEA,
123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

[□]Corresponding author: stephane.simon@unilim.fr

Abstract

This study evaluates binding discs based on 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel for the selective sampling of selenite (Se^{IV}) using Diffusive Gradients in Thin films sampler (DGT). Se^{IV} accumulation was quantitative and selective over Se^{VI} and followed the theoretical linear accumulation with the exposure time up to $0.7 \mu\text{g}$. The sampling was not affected by ionic strength variations down to $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (as NaNO_3) but Se^{IV} accumulation was found to decrease significantly for pH greater than 5 and was nearly zero at pH 9. Both the limited accumulation range and the pH dependence were unexpected because they have not been reported in the literature related to the Se^{IV} trapping by thiol-based solid phases. Our experiments showed that after Se^{IV} was bound to thiol functional groups, a further pH-dependent reaction occurred with free thiols, resulting in the reduction of Se^{IV} into elemental selenium (Se^0) followed by its release and back-diffusion through the DGT sampler. Unfortunately, such a reversible accumulation is incompatible with the implementation of the mercapto-functionalized silica binding phase in DGT devices for Se^{IV} selective sampling.

Graphical abstract



III.1. Introduction

Selenium is a ubiquitous element that is considered both as essential and toxic. Indeed, selenium deficiency can lead to health troubles such as Keshan disease, while an excessive exposure can induce loss of hair and nails or nervous system disorders [93]. The World Health Organization (WHO) sets a provisional guideline of $40 \mu\text{g L}^{-1}$ for selenium in drinking water [98]

and the European Union limits its concentration to $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [99]. Concentrations reported in the literature for unpolluted waters are in the sub- $\mu\text{g L}^{-1}$ range but can increase up to several mg L^{-1} in seleniferous aquifers or contaminated wastewaters [94], [100], [101].

Selenium occurs in the environment in several oxidation states, its speciation being highly affected by redox and pH conditions. In natural waters, the most abundant species are selenite (Se^{IV} mainly HSeO_3^-) and selenate (Se^{VI} mainly SeO_4^{2-}) [94], [95]. For risk assessment, it is necessary to distinguish between these oxidation states because they have different chemical and toxicological properties and thus different environmental impacts. For example, selenite has been shown to be more toxic to aquatic organisms compared to selenate [96]. Moreover, for water treatment, the selenite and selenate removal efficiency can change drastically depending on the treatment processes used [102], [103].

Various analytical methods based on electrochemical, spectrometric or hyphenated techniques have been successfully developed to quantify total selenium and assess its speciation [104]. Their common limitations rely on the representativity of the analyzed sample, that can be altered by interconversion of selenium species during transport or storage of the sample. Furthermore, generally these techniques are based on grab sampling and the determined concentration is thus only representative of the point in time at which the sample was collected. Passive sampling techniques are an interesting mean to overcome these limitations. Analytes recovered from passive samplers allows the determination of time-weighted average concentrations [105]. Furthermore, selective sorption of analytes during passive sampling allows *in situ* separation of species and should remove the issue of interconversion.

The diffusive gradients in thin films (DGT) technique [78] is commonly used for passive sampling of metals and metalloids and DGT devices were recently developed to determine the speciation of several redox sensitive elements (e.g. As, Cr...) [106].

Passive sampling of selenium has been investigated during the last years using conventional DGT devices in waters [30], [41], [42] and soils [107]. These devices were based on three different binding phases: ferrihydrite [41], [42], [107], titanium dioxide (Metsorb©) [30], [42] or zirconia [46]. All phases were able to sorb both Se^{IV} and Se^{VI} but could be sensitive to pH, ionic strength and/or interferences. Zirconia-based DGT allowed a quantitative uptake of both Se^{IV} and Se^{VI} in the pH range 4-7.8 and for ionic strengths ranging from 10^{-3} to 0.5 mol.L^{-1} . For ferrihydrite, a quantitative uptake of Se^{IV} have been reported for pH 4 to 8, whereas the uptake of Se^{VI} was reduced above pH 7 and 0.1 mol L^{-1} ionic strength [41], [42]. For Metsorb, efficient uptake was obtained for Se^{IV} except at pH values above 8 or in the presence of interfering ions (> 2 days deployments) [42] but uptake of Se^{VI} was about eight-fold lower [30]. As a result, only the zirconia-based DGT appears satisfactory for total selenium determination. When considering a selective sampling to assess selenium redox speciation, none of these phases are suitable. For example, using Metsorb for a selective determination of Se^{IV} , Bennett et al. estimated that the determined concentration of Se^{IV} would be overestimated by 12% in the case of a $\text{Se}^{\text{IV}}/\text{Se}^{\text{VI}}$ ratio of 1, and by 216% for a $\text{Se}^{\text{IV}}/\text{Se}^{\text{VI}}$ ratio of 0.1 [30].

Building selective passive samplers to assess selenium speciation, *i.e.* to differentiate labile selenite from labile selenate, will therefore require investigating new binding phase. Thiol functions, used as thiol cotton [97] or mercapto-silica [90] have been previously used to pre-concentrate selenium and were found to be selective for Se^{IV} . Moreover, thiol functions had

already been successfully used in DGT devices for the selective passive sampling of arsenite [53] and antimonite [57]. Therefore, it appears interesting to develop thiol based DGT for the selective passive sampling of selenite. In this work, a DGT device based on mercapto-functionalized silica was thus evaluated for the selective passive sampling of Se^{IV} .

III.2. Material and methods

III.2.1. General procedures

All reagents used were of analytical grade. All solutions were prepared in ultrapure water (UPW; Sartorius, $>18.2 \text{ M}\Omega$) and concentrations are expressed as mass of element per liter. All experiments were performed at $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Stock solutions of Se^{IV} and Se^{VI} (1 g L^{-1}) were prepared respectively from Na_2SeO_3 , 5 H_2O and Na_2SeO_4 , 10 H_2O salts and stored at 4°C . Working solutions were prepared daily by appropriate dilutions. The solutions used for DGT devices were systematically controlled by analyzing aliquots sampled at least at the beginning and at the end of each experiment. For the experiments exceeding one day, solution concentrations were controlled at least every 8 h.

III.2.2. DGT samplers preparation and handling

Diffusive gels (15% acrylamide, 0.3% agarose derived cross-linker) were prepared according to the procedure of Zhang et al. [2]. The mercapto-functionalized silica agarose binding gels were prepared by adding 1 g of 3-mercaptopropyl-functionalized silica (Aldrich) per 10 mL of melted (70°C) agarose solution (15 g L^{-1}). The use of agarose was preferred to that of polyacrylamide for the preparation of the binding gels because it resulted in a more homogeneous distribution of the mercapto-functionalized silica in the gel (Figure III.1).



Figure III.1 : Homogeneity of the 3-Mercaptopropyl-functionalized silica dispersion in binding gel in agarose (left) or in polyacrylamide (right)

Assembly of the DGT devices was performed by enclosing a mercapto-functionalized silica binding disc, a diffusive gel disc (0.5 and 0.77 mm thick, respectively) and a polycarbonate filter inside a piston type molding (DGTResearch).

After deployment, the binding gels were retrieved from the DGT holder and rinsed with UPW. Unless stated otherwise, the accumulated selenium was recovered by acid digestion as follows: each binding gel was individually introduced in a digestion vessel with concentrated (2 mL, 69%, Optima grade, Fisher Chemical) plus hydrogen peroxide (4 mL,

30%, For analysis, Carlo Erba Reagents) and heated at 180 °C for 40 min using a microwave-assisted digester (Multiwave Go, Anton Paar). The digestates were then adjusted to 20 mL for total selenium analysis. The recovery of selenium by acid digestion was (98 ± 3) % (n = 5). If applied for the experiments on accumulation over time (see Section 2.5), such a procedure would result in Se concentrations lower than the analytical limit of quantification (see Section 2.8). Thus, this procedure was replaced by an elution step to avoid an excessive dilution of accumulated selenium. For this purpose, a mixture of 1 mol L⁻¹ HNO₃ and 10⁻² mol L⁻¹ KIO₃ (2 mL) [90] was added to each binding gel and allowed to stand for 24 h. The determination of the elution yield is described in the supplementary material.

III.2.3. Diffusion coefficient measurement

The diffusive coefficient of Se^{IV} in the diffusive gel was measured in triplicate according to the diaphragm cell method described by Davison and Zhang [78]. The diffusion cell used in this study is fully described in [67]. The source and receptor compartments were filled with 10⁻² mol L⁻¹ NaNO₃ adjusted to pH 3, 5.5, 7 and 9 by addition of either HNO₃ or NaOH, 10⁻² mol L⁻¹ of 3-(N-Morpholino)propanesulfonic acid (MOPS) for pH 7 and 10⁻² mol L⁻¹ carbonate for pH 9. The concentration of Se^{IV} in the source compartment was set to 5 mg L⁻¹. Samples were taken every 10 min for 1 h from both compartments to determine the mass of Se^{IV} transferred by diffusion between the compartments over time. The Se^{IV} concentration in the source compartment was checked during the experiment and remained stable.

The diffusion coefficient (D) was calculated according to Equation III-1, where Δg is the diffusive gel thickness (0.77 mm), A is the exposure area (1.77 cm²) and [Se] is the selenium concentration in the source compartment. The selenium flux between the two compartments, q_m, was determined as the slope of the linear regression for the selenium mass transferred by diffusion plotted vs. the exposure time.

$$D = \frac{q_m \Delta g}{A[Se]} \text{ Equation III-1}$$

The diffusion coefficients were corrected for temperature (T) using the Stokes-Einstein equation (Equation III-2), where η is the water viscosity (taken from NIST chemistry WebBook):

$$\frac{D_1 T_1}{\eta_1} = \frac{D_2 T_2}{\eta_2} \text{ Equation III-2}$$

III.2.4. Uptake selectivity

The selectivity of the mercapto-functionalized silica binding phase for Se^{IV} over Se^{VI} was evaluated by immersing a binding gel (n=5) for 16 h in solution of either Se^{IV} (10 mL, 100 μg L⁻¹) or Se^{VI} (10 mL, 100 μg L⁻¹ or 10 mg L⁻¹) (prepared in 10⁻² mol L⁻¹ NaNO₃ solutions). The immersion solutions were sampled prior the introduction and after the retrieval of the binding gels in order to determine the initial and remaining selenium concentrations. The mass of accumulated selenium on a binding gel was calculated as the difference between these concentrations. Control agarose gels without mercapto-functionalized silica (n = 2) were also used during Se^{VI} uptake experiments.

III.2.5. Accumulation over time

To determine the linear range of Se^{IV} accumulation, DGT devices were immersed in duplicate in a well-stirred 0.5 or 5 L solution of 15, 45 or 172 µg L⁻¹ Se^{IV} with 10⁻² mol L⁻¹ NaNO₃. The devices were removed after deployment times varying from 2 to 72 h. The binding gels were retrieved and then eluted rather than digested to avoid an excessive dilution of selenium prior to analysis (see section III.2.2). The solutions were sampled at each device retrieval to check the stability of the selenium concentration.

III.2.6. Influence of pH and ionic strength

The effect of pH was investigated by deploying triplicate DGT devices for 24 h in solutions of 10⁻² mol L⁻¹ NaNO₃ (2 L) and 20 µg L⁻¹ Se^{IV}, adjusted to pH 3, 5.5, 7 or 9 (using NaOH and HNO₃, with 10⁻² mol L⁻¹ MOPS buffer for pH 7 and 10⁻² mol L⁻¹ carbonate buffer for pH 9).

The effect of ionic strength was investigated by immersing three DGT devices for 24 h in solutions of 20 µg L⁻¹ Se^{IV} (2 L) with NaNO₃ concentrations of 1, 10, 100 or 1000 mmol L⁻¹ (pH = 5.5 ± 0.4).

III.2.7. Selenium distribution in DGT layers

Triplicate mercapto-functionalized DGT devices and duplicate control DGT devices (with a Teflon disc instead of a mercapto-functionalized silica binding disc) were exposed in 2 mg L⁻¹ Se^{IV} solution. After 24 h, binding and diffusive gels were separately submitted to acid digestion prior selenium quantification.

III.2.8. Selenium analysis and DGT calculation

The total selenium content in eluates, digestates and exposure solutions was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS, Agilent 240Z). The samples were acidified with 1% suprapur HNO₃ before analysis. The analytical limit of quantification (according to IUPAC) was estimated at 4 µg L⁻¹.

Selenium speciation (Se^{VI}, Se^{IV}) in exposures or solutions eluates was assessed by high-performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectroscopy [92].

The concentration of labile selenium in solution (C_{DGT}) was determined using Equation III-3 [106]:

$$C_{DGT} = \frac{m\Delta g}{tDA_g} \quad \text{Equation III-3}$$

where m is the accumulated mass on the binding gel, Δg 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.

Considering the entire procedure (24 h deployment, acid digestion and analysis by GF-AAS), the methodological limit of quantification corresponds to 4 µg L⁻¹ labile selenium in the exposure solution.

III.2.9. Statistical analysis

Unless stated otherwise, the results are reported as the experimental mean value followed by standard deviation of the experimental mean (S_m), calculated as:

$$S_m = S / \sqrt{n} \quad (S : \text{standard deviation of the measurements} ; n : \text{number of measurements})$$

Statistical analysis of the the experimental data was performed using Student t-test with two-tailed distribution at a statistical significance level of $P \leq 0.05$.

III.3. Results

III.3.1. Selectivity of the mercapto-functionalized binding phase

The amounts of selenium accumulated in binding discs following their immersion in Se^{IV} or Se^{VI} solutions are given in Table III.1. Selenium could not be quantified ($< 0.04 \mu\text{g}$ per disc) in the control gels (agarose disc without mercapto-functionalized silica).

Table III.1 : Percentage of Se^{IV} or Se^{VI} accumulated in the binding gels and the agarose control gels (mean $\pm S_m$, $n = 3$)

Initial Se amount	% of Se accumulated	
	Control gel	Binding gel
1 μg Se^{IV}	/	98 \pm 3
1 μg Se^{VI}	< 4	< 4
100 μg Se^{VI}	< 0.04	< 0.04

As expected from previous works using mercapto silica [90], selenite is quantitatively sorbed by the mercapto-functionalized binding phase.

Regardless of the initial amount of selenate, its accumulation in the binding gel is negligible implying that the mercapto-silica did not interact with selenate. Therefore, the agarose mercapto-functionalized binding phase can be considered to selectively accumulate Se^{IV} rather than Se^{VI} . This behavior is consistent with previous studies of thiols [90], [97].

III.3.2. Determination of diffusion coefficients

To enable an accurate quantification using Equation III-3, the diffusion coefficient of selenite was determined for each investigated pH. The values obtained with the diffusive cell method are reported in Table III.2. They appear to be consistent with the values reported by Price et al. [42] ($7.30 \cdot 10^{-6}$ at pH 6 and $6.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at pH 8).

Table III.2 : Diffusive coefficients in the diffusive gel determined at various pH values and corrected to 25 °C (mean $\pm S_m$, $n = 3$)

pH	3	5.5	7	9
D ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	6.3 \pm 0.4	6.7 \pm 0.5	5.7 \pm 0.2	4.9 \pm 0.3

The diffusion coefficients do not significantly vary from pH 3 to 7 ($p < 0.05$) whereas the value determined at pH 9 is significantly lower ($p > 0.05$), resulting in a 20% decrease between pH 3 and pH 9. The influence of high pH can be linked to the increase in the ionic charge of selenite from -1 to -2 at around its second pKa value (7.94, [108]), which could promote

stronger electrostatic interactions with the residual ionic charges of the diffusive gel and consequently alter its diffusion.

III.3.3. Accumulation over time

To cover both low and high accumulations, DGT deployments were performed using different concentrations and different durations. According to Equation III-3, the accumulated mass of selenium should increase linearly with the product of concentration and time (Ct). The accumulation of selenite as a function of this product is presented in Figure III.2. Moreover, to determine whether the experimental accumulation follows the theoretical trend, the expected accumulated masses were determined using Equation III-3.

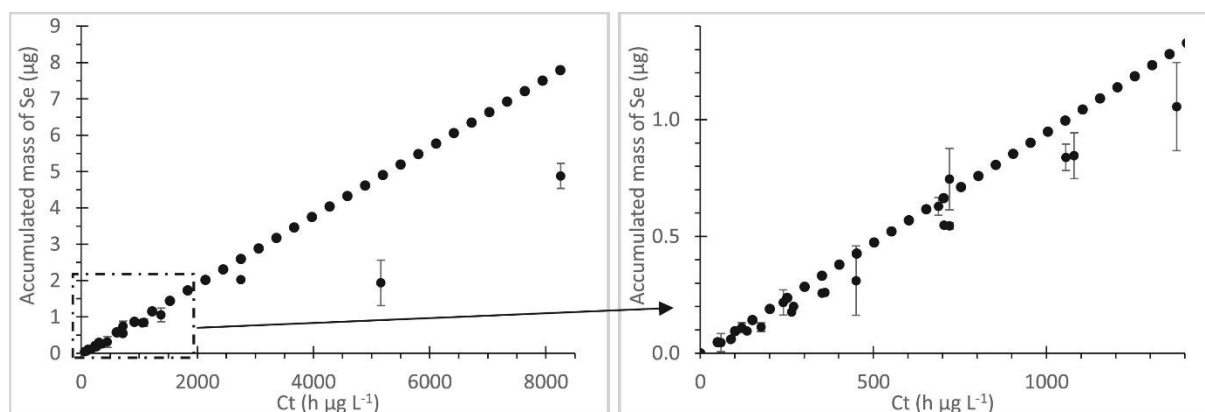


Figure III.2 : Accumulation of Se^{IV} in the DGT device *versus* product of Se^{IV} concentration and exposure time (Ct) (dashed line: theoretical mass calculated according to Equation III-3).

A predictable behavior, corresponding to a linear accumulation and a good agreement with theoretical values, is observed up to $0.7 \mu\text{g}$. Therefore, the DGT device with a mercapto-functionalized binding phase appears to be described well by the DGT theory for selective sampling of selenite, at least under the above mentioned conditions. For higher Ct values, corresponding either to a long exposure (*i.e.* days) at moderate concentrations (*i.e.* few $\mu\text{g L}^{-1}$) or to a shorter exposure duration at higher concentrations, the accumulated Se mass deviates from the theoretical accumulated value. Such a deviation is consistent with a limitation of the selenium binding because the effective capacity was exceeded, resulting in the beginning of the saturation of the binding phase. However, the effective capacity of the mercapto-functionalized binding phase for selenite is surprisingly low, roughly 100 times lower than the values determined for arsenite [53] or antimonite [57], of $77.5 \mu\text{g}$ and greater than $140 \mu\text{g}$ respectively.

III.3.4. Influence of pH and ionic strength

The results of the accumulation of selenite in mercapto-functionalized DGT devices immersed in $20 \mu\text{g L}^{-1}$ selenite solutions at various pH and ionic strengths are displayed in Figure III.3.

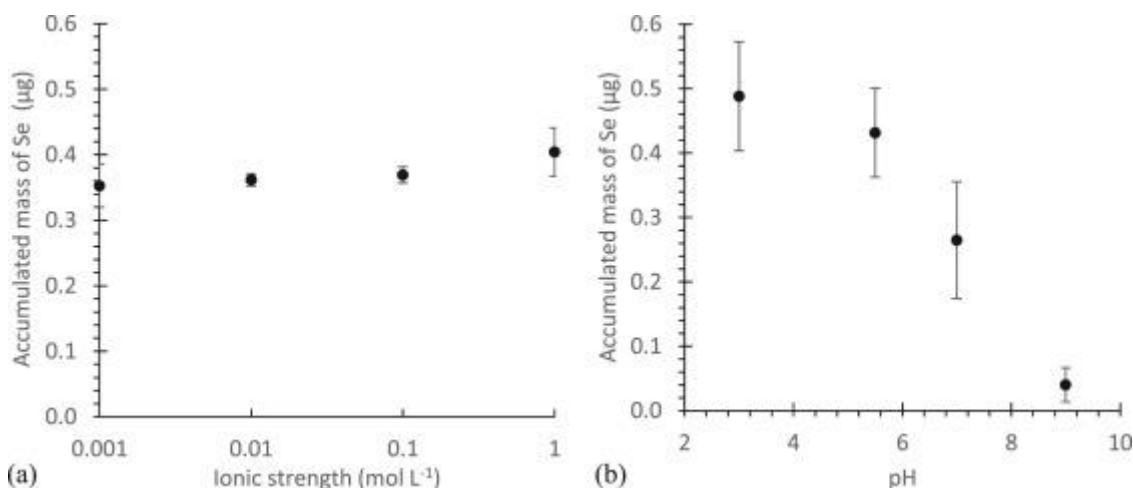


Figure III.3 : Effects of ionic strength (a) and pH (b) on the amount of selenite accumulated by DGT devices.

In the studied range, the ionic strength (I) does not significantly modify the accumulation of selenite in DGT ($p < 0.05$). Therefore, the mercapto functionalized DGT device is not sensitive to ionic strength variations, providing $I \geq 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. This is in agreement with results observed for selenite using a titanium dioxide DGT [30].

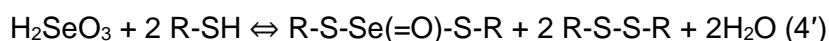
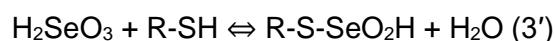
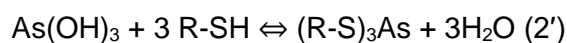
The accumulation of selenite in the mercapto-functionalized DGT device is found to vary with pH Figure III.3. The highest accumulation is observed at pH 3 and then the accumulation gradually decreases with increasing pH. The accumulation was even nearly zero at pH 9. Using Equation III-3, the theoretical accumulation was calculated from the experimental conditions (e.g. C_{sol} , D for the corresponding pH). Compared to this theoretical value, the selenite recovery values were 98%, 83%, 30% and 3% at pH 3, 5.5, 7 and 9, respectively. Therefore, selenite quantification can be expected to be accurate at pH close to 3 but will become biased as soon as the pH increases to 5 or greater. This behavior was not expected because selenite trapping by a mercapto-functionalized solid phase has been previously demonstrated to be independent of pH [90], [97].

III.4. Discussion

The evaluation of the performance of the mercapto-functionalized silica-based DGT device for the selective quantification of Se^{IV} , showed that the device was effective under certain conditions. Two key features are necessary to ensure the accuracy of the quantification: the pH of the exposure media should be lower than 5 and the amount of the accumulated selenite should be lower than $0.7 \mu\text{g}$ to avoid any saturation of the binding phase. Considering the reported evaluations of the properties of thiol-based solid phase properties, both limitations appear to be surprising. Indeed, in a previous study on Se^{IV} sorption onto mercapto-silica, Sahin *et al.* did not observe any effect of pH on the sorption efficiency in the pH range of 1–12 [90] While they did not use a DGT setup, their experimental conditions were quite similar with respect to the Se^{IV} /mercapto-silica mass ratio.

The selenite interaction with thiols is quite similar to that of arsenite, with the initial formation of a single As-S or Se-S bond followed by further reactions with other free SH functions, according to the following equilibrium [75], [109], [110]:





As a result, assuming that the steric encumbrance of Se^{IV} and As^{III} does not limit the access to the thiol functional groups, it could be expected that the sorption capacity of mercapto-functionalized silica should be in the same range for both species. This is not the case as observed by comparing the effective linear accumulation limit found in this study (Figure III.2) with the value reported by Bennett et al. [53], [57]. Indeed, these limits are close to 10^{-2} , 1 and $> 1 \mu\text{mol}$ for Se^{IV} , As^{III} and Sb^{III} , respectively (considering that all of the values were reported as μg of element). Assuming that antimonite also interacts in a similar manner to thiols, all of the values should be of the same order of magnitude, as in fact is the case for As^{III} and Sb^{III} , but clearly is not true for Se^{IV} .

To exclude any error in experimental execution, all of the experiments were performed a second time and similar results were obtained: the Se^{IV} sorption onto the mercapto-functionalized silica was strongly pH-sensitive and linear accumulation was limited to approximately $0.7 \mu\text{g}$.

One hypothesis that explains this unexpected pH dependence and surprisingly low effective sorption capacity is that a reaction between thiol-bound selenium with free thiols is followed by the release of elemental selenium:



A similar mechanism has already been proposed to describe the interaction of Se^{IV} with some thiolated molecules [109]. This phenomenon, which induces a reversible selenite binding, would explain the apparent limited binding capacity. Furthermore, according to Ganther [111], the release of Se^0 from $(\text{RS})_2\text{SeO}$ is accelerated in alkaline media which is consistent with the changes in Se^{IV} accumulation observed in this study as the pH increases to 9 (Figure III.3). Such a phenomenon was not reported in previous studies, for example in the work [90] on Se^{IV} pre-concentration using thiol-based materials. This could be explained by a shorter contact duration (pre-concentration is generally performed on a time scale of a few minutes) between Se^{IV} and thiols, that prevents a significant reduction, and/or because in most previous studies, the thiolated solid phase was conditioned in column, reducing the possibility of the back-diffusion of Se^0 in solution.

To validate this hypothesis, selenium distribution in different DGT layers was investigated after exposure of the control and mercapto-functionalized DGT devices to high Se^{IV} concentration (2 mg L^{-1}). After 24 h, a pinkish coloration was observed on both binding and diffusive gels of the mercapto-functionalized DGT devices, but not on the diffusive gel from the control DGT devices (*i.e.* with a Teflon disc instead of a mercapto-functionalized binding disc) (Figure III.4).

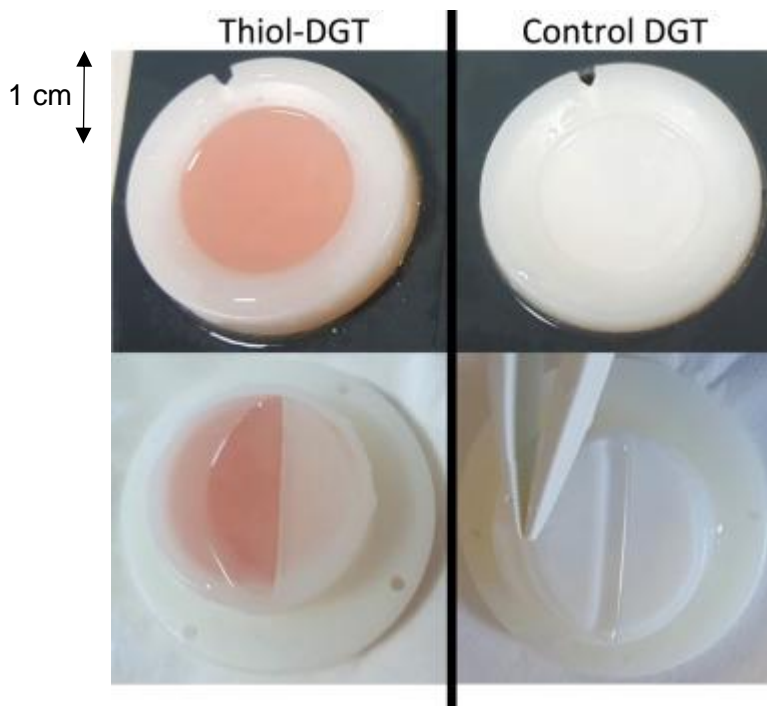


Figure III.4 : Coloration observed on the DGT devices and on the corresponding diffusive (folded) and binding gels (bottom layer) after deployment in a concentrated solution of Se^{IV}

Thus, the pinkish coloration appears to be induced by the presence of a mercapto-functionalized binding phase. Since such a coloration is characteristic of elemental selenium, this result supports the above-mentioned suggestion that Se^{IV} is reduced by thiols. Table III.3 gives the amounts of selenium recovered after digestion of each gel and the expected amount in the binding gel predicted by Equation III-3.

Table III.3 : Selenium quantified in the digested binding and diffusive gels from DGT or control devices (mean $\pm S_m$, $n = 3$) and expected amount (calculated using Equation III-3).

Phase	Quantified Se (μg)	Expected Se (μg)
Binding gel	12 ± 2	44
Diffusive gel (mercapto-functionalized DGT)	3 ± 2	–
Diffusive gel (control DGT)	0.049 ± 0.003	–

The amount of Se accumulated in the binding gels was found to be lower than the expected theoretical value. Given the high exposure concentration, this is due to a saturation of the resin. However, the significant presence of Se in the diffusive gel from mercapto-functionalized DGT is not in accordance with the conventional DGT theory and reveals the occurrence of an unexpected phenomenon. Indeed, even if a small amount of selenium could be expected in the diffusive gel due to its equilibration with the exposure solution, the comparison with the amount found in the diffusive gel of the control DGT clearly establishes a strong enrichment in the presence of the thiol-containing binding phase. Such an enrichment clearly supports the back-diffusion of selenium from the binding disc.

All of these results jointly indicate that the mercapto-functionalized binding phase induced the reduction of selenite into elemental selenium that was then able to back-diffuse in the diffusive gel, consistent with the reduction mechanism proposed above.

III.5. Conclusions

This study investigated a mercapto-functionalized binding phase for the selective sampling of selenite by DGT. The selectivity of this phase was clearly demonstrated with a quantitative uptake of selenite observed while selenate was not accumulated. Selenite accumulation was found to follow the DGT theory but only for a limited amount (*approx.* 0.7 µg Se per disc). Furthermore, although selenite accumulation was not affected by the ionic strength, it was found to be significantly limited at pH > 5. While such a pH dependence for the selenium trapping by thiol-based solid phases was not observed in previous studies reported in the literature, making the use of mercapto-functionalized DGT an appealing approach for selenite-selective sampling, in this work, we found that a non-quantitative accumulation occurs. A reversible binding of selenite leading to back-diffusion to the solution was demonstrated. This problem was identified as being due to the reduction of bound selenite by thiols into elemental selenium, resulting in its release from the binding gel. Unfortunately, the absence of irreversible accumulation of selenite is incompatible with the implementation of mercapto-functionalized binding phase in DGT devices.

Acknowledgements

This research work was funded by the Région Nouvelle-Aquitaine that, together with the EDF company financially supports the Chair of Excellence “Grande Retenue et Qualité des Eaux” of the “Fondation partenariale de l'Université de Limoges”.

The authors thanks Airi IRAHA, Louise DAUNAY and Arame BA for their contribution to the experimental part of the study.

Conclusion

- La silice mercapto-fonctionnalisée permet un échantillonnage sélectif du sélénite par rapport au sélénate.
- Le sélénite lié à ces fonctions thiols est réduit en sélénium élémentaire puis libéré.
- Des grandes quantités de sélénium sont retrouvées dans le gel diffusif.
- La fixation réversible conduit à une rétrodiffusion qui n'est pas compatible avec la théorie de la DGT.

Partie IV. Impact des faibles forces ioniques sur l'échantillonnage DGT utilisant des gels diffusifs standards APA : effet du pH et des analytes

L'outil DGT est un outil robuste pour l'échantillonnage des métaux et métalloïdes dans de nombreux milieux [2], [105], [111]. Cependant, lors d'un déploiement dans un milieu de faible force ionique, de nombreux retours de la littérature indiquent que l'échantillonnage des métaux et métalloïdes peut être non conforme aux concentrations attendues.

En effet, des erreurs ponctuelles ou systématiques de quantification des éléments ont été rapportées pour des forces ioniques $\leq 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Ceci est problématique pour l'échantillonnage des éléments dans un milieu faiblement minéralisé qui a une conductivité électrique <100 μ S.cm⁻¹ ce qui est le cas par exemple des eaux naturelles présentes sur un socle cristallin (granite/gneiss) dans le massif central français.

La présence d'un effet Donnan engendrant ces erreurs a été démontrée quand les gels diffusifs utilisés sont à base d'agarose pur ou de polyacrylamide réticulé par du bisacrylamide. Dans le cas des gels diffusifs les plus couramment utilisés, à base de polyacrylamide réticulé par un dérivé de l'agarose (APA), des erreurs de quantification sont également observées mais elles conduisent à des sous-estimations plutôt qu'à des surestimations comme observé avec les autres types de gels. Malgré cette différence de comportement à faible force ionique des gels APA, la présence d'un effet Donnan a souvent été mentionnée pour expliquer les erreurs de quantification observées alors qu'aucune démonstration expérimentale n'a été réalisée pour démontrer cette hypothèse. Afin de confirmer cette hypothèse, l'échantillonnage d'éléments cationiques (Cd^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}, Pb^{II}) et anioniques (As^V et Cr^{VI}) à faible force ionique a été étudié en utilisant comme gel diffusif sur les DGT les gels APA.

La section suivante est composée d'un article accepté le 15 juillet 2020 dans la revue Talanta (<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121413>). Le matériel complémentaire (« supplementary material ») a été intégré dans le corps de l'article.

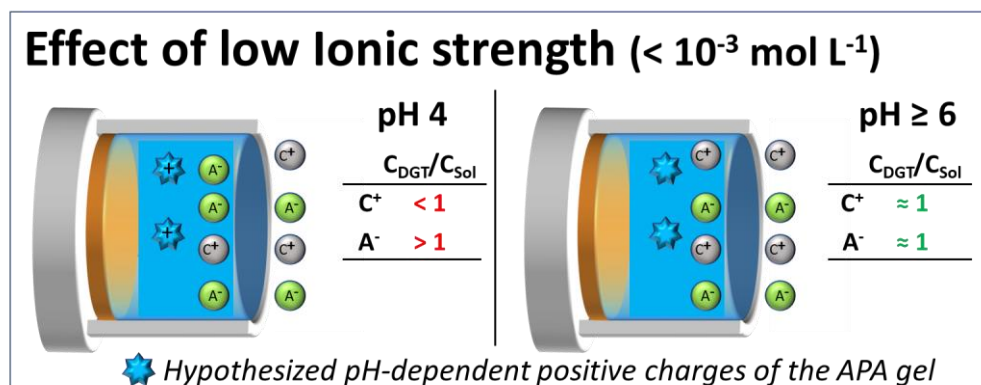
Impact of low ionic strength on DGT sampling with standard APA gels: effect of pH and analyte

Anne-Lise Pommier, Rémy Buzier *, Stéphane Simon, Gilles Guibaud.
Université de Limoges, PEIRENE-Equipe DIQeau - URA IRSTEA, 123 avenue Albert
Thomas, 87060 Limoges Cedex, France.
*corresponding author: remy.buzier@unilim.fr

Abstract

Only a limited and scattered knowledge is currently available on the conditions leading to the occurrence of sampling alteration at low ionic strength ($< 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) with DGT (diffusive gradients in thin films technique). In this study, the role of the pH and the charge of the analyte were comprehensively evaluated with DGT equipped with APA (polyacrylamide with agarose-derivative crosslinker) diffusive gels and ZrO or Chelex binding phases. The sampling of four cations (Cd^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} and Pb^{II}) and two anions (As^{V} and Cr^{VI}) was compared for pH 4, 6 and 8 at common ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) and low ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) ionic strengths. Results showed that the sampling was modified at low ionic strength only in the most acidic condition (pH 4) for both anions and cations with an opposite incidence: cations' sampling was halved whereas anions' sampling was increased. Furthermore, cations sampling alteration was similarly reproduced using diffusion cell experiments, which requires only the APA gel, indicating that the binding layer does not participate in the low ionic strength effect. The intensity of DGT sampling modification was consistent with a prediction based on Donnan partitioning of analytes at gel/solution interface for several valences (from -I to +III). All these results strongly suggest that the APA diffusive gels carry positive charges that create a Donnan effect at low ionic strength. Since no ionic strength effect could be evidenced at pH 6 and 8, it can be reasonably assumed that this effect occurs only marginally for DGT deployments in most natural waters.

Graphical abstract



IV.1. Introduction

The diffusive gradients in thin films technique (DGT) is widely used for passive sampling of labile trace metals and metalloids in water systems. Its advantages and complementarity over spot sampling make it a very suitable tool for monitoring trace elements [105], [112], [113]. Although the DGT is a robust tool in most conditions [78], altered samplings were reported in low ionic strengths medium ($< 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) during the early stage of DGT development [85], [87], [88]. Using standard polyacrylamide gels with agarose-derivative crosslinker (APA), Alfaro de la Torre *et al.* [85] reported that the concentrations of some cationic metals were overestimated whereas Peters *et al.* [87] found an erratic behaviour (both over and under estimations). Alfaro de la Torre *et al.* [85] suggested that the diffusion of the counter-ion (e.g. Na^+) of the binding resin out of the DGT device induces an enhanced diffusion of cationic analytes within the diffusive gel to fulfil the electroneutrality. However, such phenomenon was not able to explain the results from Peters *et al.* [87], which may be rather explained by an alteration of elements sampling due to interactions with local charges of the diffusive gel. Warnken *et al.* [60] finally demonstrated that an insufficient washing of the gels was responsible for Cu^{2+} and Cd^{2+} overestimations due to the presence of residual anionic reagents. Nevertheless, when gels are sufficiently washed, a ~ 2 -fold underestimated concentration of different metallic cations was still reported [60], [86].

Several works for other diffusive gels, *i.e.* pure agarose gels [64] or polyacrylamide gels crosslinked with N,N'-Methylenebisacrylamide [63], have highlighted that part of these misestimations results from a Donnan equilibrium at the solution/diffusive gel interface. Briefly, the presence of non-mobile ionic charges in the gel induces a conflict between the homogenization of the concentrations of ions at both sides of the gel/solution interface and the respect of the electroneutrality. For example, if the gel carries immobile negative charges (Figure IV.1a) then a homogenization of concentrations would result in an imbalanced electroneutrality (Figure IV.1b). This would then imply a migration of ions until the electroneutrality is reached, inducing a heterogeneous repartition of concentrations at the gel/solution interface (Figure IV.1c). As a result, anions and cations will tend to diffuse forward and backward to reach an equilibrium between the concentration gradient and the electrical gradient, corresponding to the Donnan equilibrium. In this example, the phenomenon would lead to an enrichment of cationic analytes in the gel at the diffusive gel/solution interface [63]. This would correspond to an increased concentration of the analyte at this side of the diffusive gel and thus to a stronger concentration gradient along the gel. As a consequence, the flux of this analyte will be increased, resulting in an overaccumulation and so, in an overestimation of its concentration by DGT. The same issue would occur with anions if the gel carries positive charges. The Donnan potential varies according to the concentration of charges in the gel and to the concentration of ions in solution. Concerning the concentration of ions in solution, the absolute value of the Donnan potential exponentially increases when the ionic strength decreases. When gels are deployed in solutions with a typical ionic strength ($\geq 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), the immobile charges of the gel are mainly shielded by the major ions from solution, preventing a significant change of the targeted analyte's concentration at gel/solution interface. Several studies, based on gels of agarose or polyacrylamide reticulated with N,N'-Methylenebisacrylamide, showed that the Donnan potential, or its impacts, were almost null at $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ionic strength but significant at $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ionic strength [63], [64], [89]. Detailed examples of the consequences of the Donnan effect on DGT measurements can be found in the literature [89], [114].

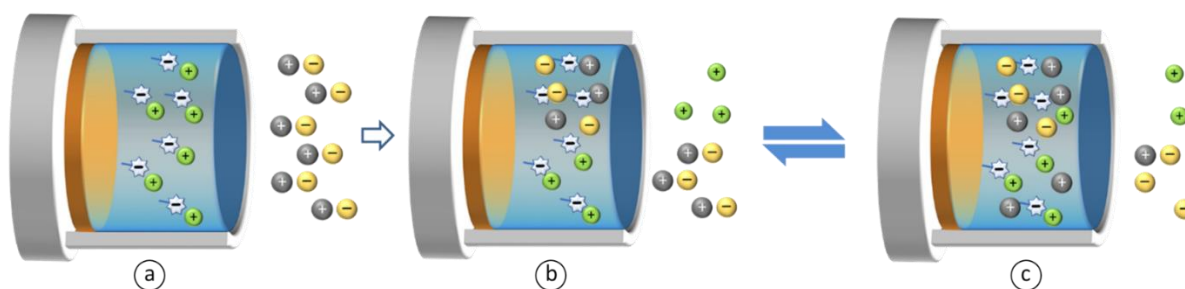


Figure IV.1 : Distribution of anions and cations at the diffusive gel/solution interface: (a) at initial state, (b) if the diffusion allows an even repartition of concentrations and (c) if the ions migrate to respect the electroneutrality (the green cations are the initial counter-ions of the negatives charges of the diffusive gel, e.g. Na^+ , the grey cations and yellow anions correspond to the analytes of the solution)

When DGT equipped with standard APA gels are used at low ionic strength ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), about 2-fold underestimated concentrations were reported for different cations [63]. The existence of a Donnan potential is usually mentioned to explain these results. The underestimation for cations would be explained by the Donnan potential if the APA gel presents positive charges. However, only negative charges were reported in the literature for polyacrylamide gels [59]. More specifically, the hydrolysis of acrylamide during the gel preparation creates negatively charged acrylate functions ($\text{pK}_a = 4.25$). Moreover, it can be reasonably hypothesized that anions would behave oppositely to cations [63], resulting in an overestimation of anions concentration by DGT. Surprisingly, the anions behaviour in the literature does not fit with such hypothesis : Ding *et al.* [47] found that anions sampling at low ionic strength ($< 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) was not altered whereas Luo *et al.* [41] observed a very low reproducibility and Bennett *et al.* [30] reported a slight ($\leq 20\%$) underestimation of concentrations.

Although alterations of DGT sampling at low ionic strength have been reported for a while, only a limited and scattered knowledge is currently available in the literature for standard APA gels. The role of the Donnan effect on the sampling alteration with these gels, although presented as the most probable explanation, has not been strictly established. Indeed, when anions are considered, their behaviour appears inconsistent from one study to another. Therefore, a more comprehensive evaluation of DGT sampling robustness at low ionic strength is needed to allow relevant interpretations of DGT deployments in poorly mineralized systems. For this purpose, this study presents a direct comparison of both cationic and anionic trace elements sampling over a large pH range (4-8) at two different ionic strengths : one considered as a reference ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, commonly used for DGT development and validation) and another sufficiently low ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) to observe sampling alteration according to the literature.

IV.2. Material and methods

IV.2.1. General procedures

All solutions were prepared using ultrapure water (UPW; MilliQ, Sartorius, resistivity $>18.2 \text{ M}\Omega$) and analytical grade reagents. Stock solutions were prepared from $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ or K_2CrO_4

salts and stored at 4 °C. Working solutions were prepared the day before the experiments in order to allow their equilibration. The pH adjustments were made using 1 mol L⁻¹ HNO₃ or NaOH. All experiments were performed at (20 ± 1)°C.

IV.2.2. Diffusive gels and DGT devices

0.77 mm thick APA gels (15% acrylamide, 0.3% agarose-derivative crosslinker) and binding layers (Chelex or Zirconium oxide) were purchased at DGT research. Before running the experiments, APA diffusive gels were left for equilibration one night at room temperature in a solution with the same pH and ionic strength than the targeted conditions but without the analytes. Complete DGT devices were constituted by enclosing a Chelex (for cations) or a Zirconium oxide (for anions) binding layer and an APA gel inside a moulding. Unless stated otherwise, no filter membrane was used in DGT assembly or during diffusive cell experiments.

IV.2.3. Elements flux across the diffusive gel investigation

Six different elements were studied, including four cations (Cd^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}, Pb^{II}) and two anions (As^V, Cr^{VI}). Experiments were performed at pH 4, 6 or 8 (adjusted with 1 mol L⁻¹ HNO₃ or NaOH) for all elements with the following exceptions: Pb^{II} was not studied at pH 6 and 8 as well as Cu^{II} at pH 8 since they were prone to precipitate at the tested concentration (1 µmol L⁻¹).

The element flux across APA was investigated at two distinct ionic strengths. The first one, 10⁻² mol L⁻¹, is a reference ionic strength where no alteration occurs according to the literature [86]. The second one, 10⁻⁴ mol L⁻¹, is a low ionic strength where flux alteration has already been demonstrated [60], [86]. The ionic strength of each solution was adjusted by addition of an appropriate amount of sodium nitrate (NaNO₃) to reach the targeted value, taking into account the initial ionic strength set by the solution composition (elements and pH adjustment).

IV.2.3.1. DGT method

Triplicate Chelex-DGT and Zirconium oxide-DGT devices were deployed in a solution containing 1 µmol L⁻¹ of each studied element. After 8 h of exposure, the DGT were disassembled and the binding gels were eluted at room temperature prior to metal quantification. The Chelex binding gels were eluted with 1 mL of 1 mol L⁻¹ HNO₃ during 24 h [91]. The zirconium oxide (ZrO) binding gels were eluted during 4 h with a mix of 0.2 mol L⁻¹ NaOH and 0.5 mol L⁻¹ H₂O₂ [47].

The solution concentration was also determined through a direct measurement. To do so, each solution was sampled every hour for cations and every 4 h for anions and immediately filtered (0.45 µm nylon syringe filters) and acidified with 2% (V/V) HNO₃.

IV.2.3.2. Diffusion cell method

To exclude the possibility of an alteration of the element flux induced by the binding layer, the diffusion cell method was also applied to investigate the ionic strength effect on the element flux in APA gels.

The method used was the diaphragm cell method described by Davison and Zhang [28]. It consists of two Teflon compartments connected by a 1.5 cm diameter cylindrical window where a standard 0.8 mm APA gel was placed [67]. The source compartment was filled (70 mL) with a solution of analytes (1 µmol L⁻¹ for cations and 30 µmol L⁻¹ for anions) set at the targeted pH

and ionic strength, whereas the receptor compartment was filled with a NaNO_3 solution set at the same pH and ionic strength than the source compartment. Each compartment was stirred during the whole experiment and the pH was measured at the beginning and at the end of experiment. 1 mL of solution was sampled in the receptor and in the source compartment every hour and immediately acidified with 1% (V/V) HNO_3 .

IV.2.3.3. Complementary experiment

To further discuss the mechanisms involved at low ionic strength, a complementary experiment was run with two trivalent elements (Al^{III} and Cr^{III}). The sampling of these two elements was evaluated with the DGT method at low ionic strength ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) and pH 4. Experimental conditions were identical as the ones describe above except for the presence of a polycarbonate filter in DGT devices.

IV.2.4. Element analysis and quality control

The concentrations in solution were determined with an Agilent 7700X ICP-MS using the following internal standards: ^{115}In for As, Cd, Cu, Cr, Ni and ^{209}Bi for Pb. The measured elemental concentrations were in the range 5 to $70 \mu\text{g L}^{-1}$. The stability of the ICP-MS measurements was checked with a control solution ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) every 10 samples. Accuracy was verified using a river water reference material (SLRC-5 from the National Research Council, Canada). For anions (ZrO-DGT), eluates were diluted 20-fold to reduce Na^+ concentration ($< 5 \text{ mmol L}^{-1}$) and avoid the signal suppression due to its presence [42]. All solutions were acidified prior analysis to reach a 2% (V/V) HNO_3 concentration.

IV.2.5. Calculations and statistical analysis

After analysing the eluates by ICP-MS, the mass of a given element accumulated in the binding gel (m) was determined by Equation IV-1:

$$m = \frac{C V_e}{f_e} \text{ Equation IV-1}$$

where C is the element concentration in the eluate, V_e is the eluent volume and f_e is the elution efficiency. For the cations, an average value of 0.8 was chosen for f_e [91] whereas values of 0.8 and 0.96 were applied for As and Cr respectively [44].

When the DGT method was used, the solution concentration estimated by DGT was then calculated for a given element using Equation IV-2:

$$C_{DGT} = \frac{m \Delta g}{D t A} \text{ Equation IV-2}$$

where Δg is the thickness of the diffusive gel, D is the diffusion coefficient of the element (taken from [36], [47], [67] ; Table IV.1), t is the deployment time and A is the area of exposure (3.14 cm^2).

Table IV.1 Diffusion coefficients values in APA gels at 20 °C used in this study.

	Cd^{II}	Cu^{II}	Ni^{II}	Pb^{II}	Al^{III}	Cr^{III}	As^V	Cr^{VI}
D (10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹)	4.86	4.67	4.94	6.73	3.23	4.39	6.03	9.08
Reference	[35]	[35]	[35]	[35]	Not published	DGT Research	[45]	[65]

For the diffusion cell method, the mass (m) of each element was determined in the acceptor compartment for a given time (t). By plotting $m = f(t)$, the effective diffusive coefficient across the gel (D_{eff}) could be estimated from the slope (k) of the linear regression according to Equation IV-3:

$$D_{eff} = \frac{k \Delta g}{C_{source} A_{cell}} \text{ Equation IV-3}$$

where C_{source} represents the average element concentration of the source solution and A_{cell} represents the area of exposure (1.77 cm²).

For all experiments, D and D_{eff} were corrected for the solution temperature (T) using the Stokes-Einstein relationship (Equation IV-4), where η is the water viscosity (taken from NIST chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov>):

$$\frac{D_1 T_1}{\eta_1} = \frac{D_2 T_2}{\eta_2} \text{ Equation IV-4}$$

Statistical analyses were performed to determine if there was a significant difference between the two ionic strength for the determined values of C_{DGT} or D_{eff} . First, a Fisher test was used to verify the equality of the variances then, if so, a Student t-test was performed to verify the equality of the means. All tests were conducted with a statistical significance level of $p \leq 0.05$.

IV.3. Results and discussion

IV.3.1. Cationic species

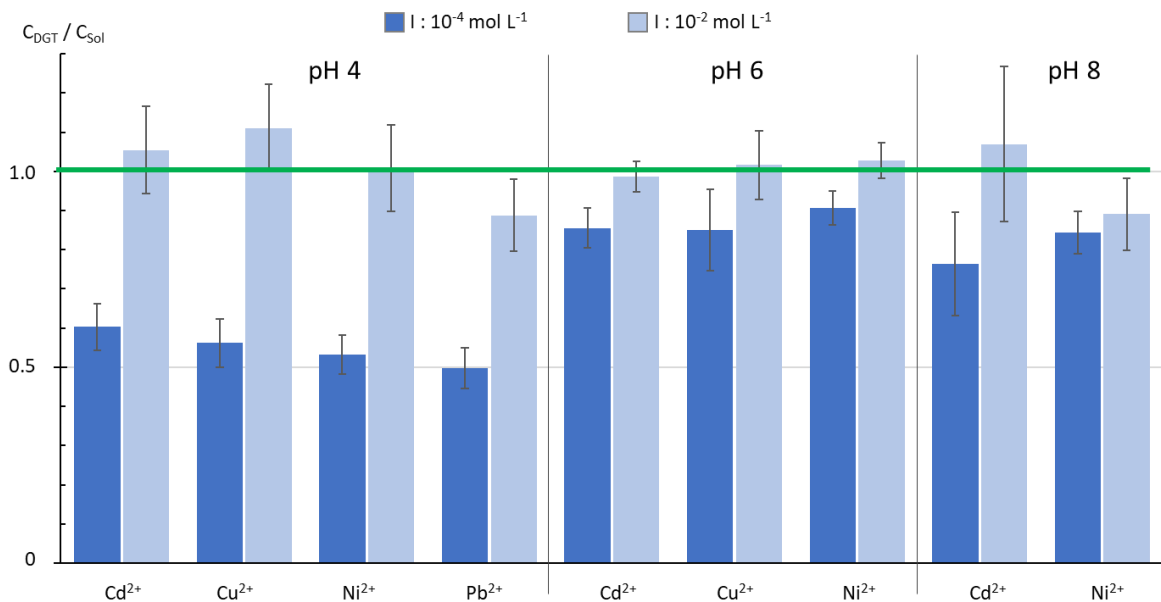


Figure IV.2 : C_{DGT}/C_{sol} ratios for cations at pH 4, 6 and 8 for 10^{-4} and $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ionic strengths

The estimation of solutions concentrations using DGT (C_{DGT}) is compared to the direct measurements (C_{sol}) using the C_{DGT}/C_{sol} ratio (Figure IV.2). For the standard $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ionic strength, C_{DGT} differed from C_{sol} by less than 15% for all cations, regardless of the pH. This behaviour confirms the adequacy of the parameters used in Equation IV-2 to determine C_{DGT} , in particular the diffusion coefficients taken from the literature. When a low ionic strength ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) is considered, the solution concentration is systematically underestimated by DGT. However, different behaviours were observed depending on the pH. At pH 4, an underestimation of 40 to 50% was observed for all tested cations. These results are in accordance with the studies of Warnken *et al.* [60] and Scally *et al.* [86] that reported ~50% underestimation for Cd and/or Cu. For higher pH (6 and 8), marginal underestimations were observed ($\leq 16\%$), except for Cd at pH 8 where it reached 24%. However, the C_{DGT}/C_{sol} ratios were found to be statistically different between 10^{-4} and $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($p < 0.05$) only for Ni and Cd at pH 6 and for Cd at pH 8. It is therefore unclear whether the slight underestimations observed at pH 6 and 8 were linked to an ionic strength effect. Anyway, if an ionic strength effect was to occur at pH 6 and 8, it would be strongly reduced compared to the one evidenced at pH 4. Concerning the consequences for environmental applications, it can thus be assumed that a low ionic strength would marginally impact the cations sampling in natural waters, except for the most acidic waters.

IV.3.2. Anionic species

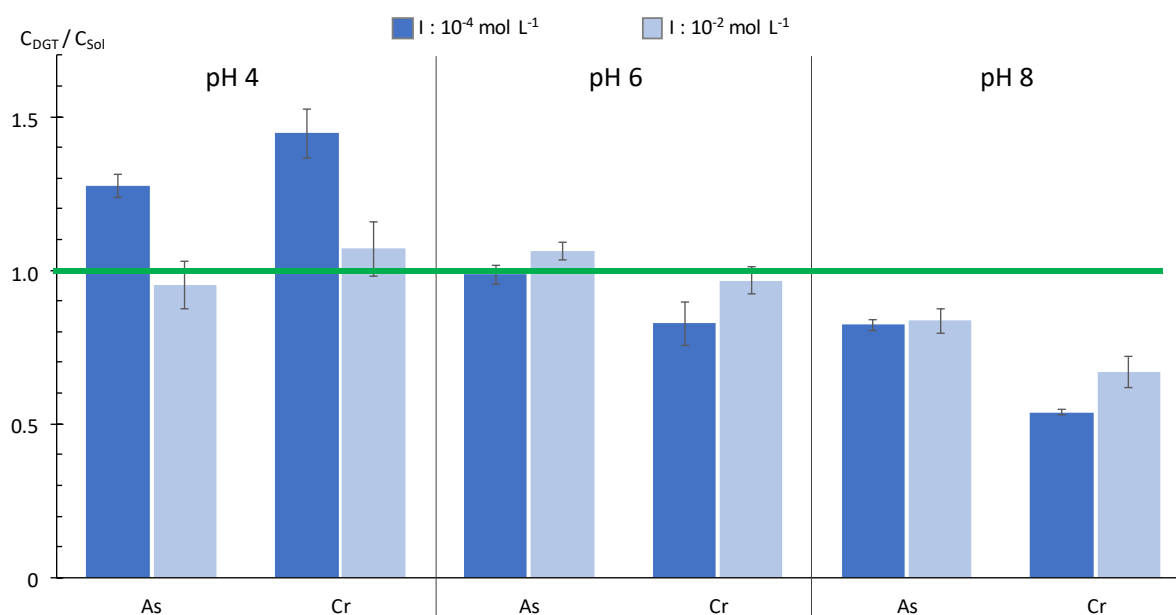


Figure IV.3 : C_{DGT}/C_{Sol} ratios for anions at pH 4, 6 and 8 for 10^{-4} and 10^{-2} mol L⁻¹ ionic strengths

For the standard ionic strength (10^{-2} mol L⁻¹), the estimations of As^V and Cr^{VI} using DGT were within 7% of the direct measurement at pH 4 and 6 (Figure IV.3), which confirms the adequacy of the parameters used for both elements in Equation IV-1 at these pH. However, at pH 8, an underestimation of 17% or 33% was observed for As^V and Cr^{VI} respectively. For As^V, it may indicate a slight inadequacy of some parameters, but quantification is still acceptable. For Cr^{VI} this limited accuracy is in accordance with Devillers *et al.* [67] who observed an altered sampling of Cr^{VI} above pH 6.

Like for the cations, pH-dependant behaviours were observed for the anions at a 10^{-4} mol L⁻¹ ionic strength. At pH 4, the solution concentrations were overestimated by DGT for both As^V and Cr^{VI} with C_{DGT}/C_{Sol} ratios significantly higher, by 27% and 45% respectively, than the ones at 10^{-2} mol L⁻¹ ionic strength ($p < 0.05$). At pH 6, As^V was accurately quantified whereas Cr^{VI} was slightly underestimated (17%) but no significant difference was observed between the two ionic strengths ($p < 0.05$). Therefore, Cr underestimation could not be attributed to an ionic strength effect. At pH 8, both As^V and Cr^{VI} were underestimated (18% and 46%, respectively) but once again, no significant difference ($p < 0.05$) was found between both ionic strengths. Consequently, no ionic strength effect was evidenced at pH 8. As stated for the 10^{-2} mol L⁻¹ ionic strength, the significant underestimation for Cr^{VI} has already been observed by Devillers *et al.* [67]. However, a slight ionic strength effect cannot be definitely excluded at this stage. Indeed, Bennett *et al.* [30] reported a slightly decreased sampling ($\leq 22\%$) of anions (As^V and Se^{IV}) at pH 6.7.

To sum up, a significantly enhanced anion flux is observed at low ionic strength for pH 4 but not for higher pH. At pH 6 and 8, no ionic strength effect could be evidenced, but a slight anion flux decrease is not to be excluded. To our knowledge, this is the first time that an enhanced element flux is reported at low ionic strength for anions. Ding *et al.* [47] reported unaltered anions sampling at low ionic strength (10^{-4} mol L⁻¹). Unfortunately, no information is given about

the pH of solutions used during their experiments. However, under the hypothesis of no acidification of their solutions, pH should have been above 5 and therefore their results might be in accordance with our study.

IV.3.3. DGT sampling alteration mechanism

DGT sampling alterations at low ionic strength, at least for cations, have been reported for a long time [85], [87], [88]. Two main mechanisms have been proposed to explain the low ionic strength effect: an altered diffusion of the analytes due to the diffusion of counter-ions from the binding phase [87] or an altered concentration gradient due to charges in the diffusive gel (*i.e.* Donnan effect) [88]. To discriminate between these two options, the effect of the low ionic strength was also evaluated at pH 4 and 6 using the diffusion cell method. Because this method does not require the use of any binding layer, it removes the hypothetical intervention of the diffusion of counter-ions from the binding phase as well as the hypothesis of an alteration of the binding properties.

The effective diffusion coefficients determined from the experimental results for cations are presented in Figure IV.4 results for anions are not discussed since they were poorly reproducible). At pH 4 and low ionic strength, the effective diffusion coefficients were reduced to ~60% compared to the standard ionic strength, whereas they were not significantly altered at pH 6. This behaviour is in agreement with the results observed using a whole DGT assembly (Figure IV.2). It can therefore be reasonably assumed that the binding layer does not participate to the flux alterations observed in this study and thus that the ionic strength effect is induced by a phenomenon occurring within the diffusive gel only. In light of these results, the option of a Donnan effect would fit to explain our data.

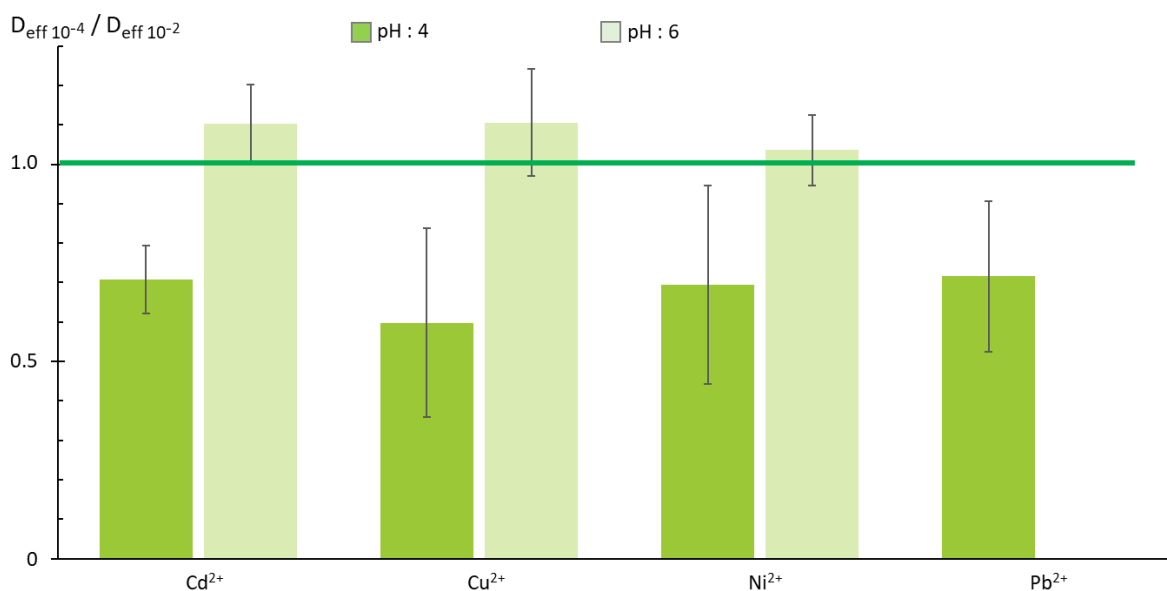


Figure IV.4: Ratios of the effective diffusion coefficients of cations (D_{eff}) obtained at 10^{-4} and 10^{-2} mol L⁻¹ ionic strengths

Although the Donnan effect has been frequently highlighted to explain DGT sampling alterations at low ionic strength with the standard APA gel [60], [86] no experimental demonstration has been made for this specific gel. Equation IV-5 ([64], [115]) describes the

Donnan partitioning of the concentrations of a charged species M at the diffusive gel/solution interface (Π_M):

$$\Pi_M = \frac{C_M^{gel}}{C_M^{sol}} = \exp\left(-\frac{z_M F \Psi}{RT}\right) \text{ Equation IV-5}$$

where C_M^{gel} and C_M^{sol} are the concentration of M at the gel and solution side, respectively; z_M is the charge of M; F is the Faraday constant, Ψ is the average difference in potential (Donnan potential); R is the ideal gas constant and T is the absolute temperature.

C_{DGT} corresponding to the virtual concentration that would occur at the diffusive gel/solution interface, it could thus be assimilated to C_M^{gel} . Consequently, Π_M can be estimated by using the C_{DGT}/C_{sol} ratio. From Figure IV.2, at 10^{-4} mol L⁻¹ ionic strength and pH 4, the average Π_M value for the four studied divalent cations is found to be 0.55 ± 0.05 . According to Equation IV-5, this partitioning would correspond to a Donnan potential of 7.6 mV between the diffusive gel and the solution. For such a Donnan potential, Equation IV-5 predicts a Π_M value of 1.35 for As^V and Cr^{VI} ($z_M = -1$ at pH 4, Table IV.2). This value is in agreement with the values estimated from Figure IV.3 for As^V (1.27 ± 0.04) and Cr^{VI} (1.45 ± 0.08) at 10^{-4} mol L⁻¹ ionic strength and pH 4. The predictability of the C_{DGT}/C_{sol} ratio from was verified for other charges using Al^{III} and Cr^{III}, with z_M values of, respectively, +2.91 and +2.28 (Table IV.2) at pH 4 and 10^{-4} mol L⁻¹ ionic strength. The predicted Π_M from Equation IV-6 are 0.42 and 0.51, for Al^{III} and Cr^{III} respectively, which is once again in agreement with the measured C_{DGT}/C_{sol} ratio: 0.43 ± 0.04 and 0.51 ± 0.03 . These results highlight that the DGT sampling alteration at low ionic strength could thus be predicted when considering occurrence of a Donnan effect. To our knowledge, this is the first experimental demonstration for APA gels.

Table IV.2 : Elements speciation according to studied pH and ionic strengths as calculated by Visual Minteq software, values correspond to the percentage of each individual species in the dissolved content (the percentage of dissolved element is given for Cu and Pb since they could precipitate in some conditions)

		I = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹			I = 10 ⁻² mol L ⁻¹		
		pH 4	pH 6	pH 8	pH 4	pH 6	pH 8
Pb^{II}	<i>Dissolved</i>	100	100	5	100	100	6,5
	Pb ²⁺	100	97	28	91	89	33
	Pb(OH) ⁺		2	69		2	62
	Pb(NO ₃) ⁺				9	9	3
	Pb(OH) _{2 (aq)}			2			2
Cu^{II}	<i>Dissolved</i>	100	100	2	100	100	3
	Cu ²⁺	100	97	22	98	96	27
	Cu(OH) ⁺		3	66		2	62
	Cu(NO ₃) ⁺				2	2	1
	Cu(OH) _{2 (aq)}			12			10
Ni^{II}	Ni ²⁺	100	100	99	98	98	97
	Ni(NO ₃) ⁺				2	2	2
	Ni(OH) ⁺			1			1
Cd^{II}	Cd ²⁺	100	100	99	98	98	97
	Cd(OH) ⁺			1			1
	Cd(NO ₃) ⁺				2	2	2
Al^{III}	Al ³⁺	91	/	/	/	/	/
	AlOH ²⁺	9	/	/	/	/	/
Cr^{III}	Cr ³⁺	28	/	/	/	/	/
	CrOH ²⁺	72	/	/	/	/	/
As^V	HAsO ₄ ²⁻		10	91		12	93
	H ₂ AsO ₄ ⁻	98	90	9	98	88	7
	H ₃ AsO ₄	2			2		
Cr^{VI}	CrO ₄ ²⁻		24	97		29	95
	NaCrO ₄ ⁻					1	3
	HCrO ₄ ⁻	100	76	3	100	70	2

Under the Donnan effect hypothesis, only the presence of positive charges would explain the simultaneous observation of a reduced cations sampling and an increased anions sampling at pH 4. A charge density (ρ) of $6.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ can be estimated from Equation IV-6 [115]:

$$\rho = 2I \sinh\left(\frac{\psi_F}{RT}\right) \quad \text{Equation IV-7}$$

The absence of effect at pH 6 and 8 indicates that these positive charges would disappear or be counterbalanced, strongly suggesting the presence of ionic sites with acid/base properties in the gel. The absence of positive charges at higher pH could result from acidic BH⁺/B type sites with a pK_a value around 4. In this hypothesis, the complete deprotonation at pH 6 or above would result in the absence of positive charges in the gel. Another possibility would be the simultaneous presence of positive and negative charges in the gel. In this scenario, the

positive charges are supposed permanent (not pH-dependent). Polyacrylamide gels are known to bear negative charges due to acrylates groups (AH/A^- , $\text{pK}_a = 4.25$) resulting from amides hydrolysis [59]. When pH raises above 4, acrylates groups are mainly negatively charged and can counter the permanent positive charges, explaining the pH dependency.

Negative charges have been reported in polyacrylamide gels crosslinked with N,N'-Methylenebisacrylamide [63] but, to date, no positive charge has been reported or identified. The only difference between these gels and the APA gels studied here being the crosslinker, it could be hypothesized that the positive charges responsible for the ionic strength effect in the APA gels are carried by the agarose-derivative crosslinker. Only few information is available on this patented crosslinker, however the approximative structure given in Davison *et al.* [24] does not show any obvious source of positive charges. The exact origin of the Donnan effect in APA gels is thus still unclear.

Acknowledgements

This research work was funded by the Région Nouvelle-Aquitaine which financially supports, with EDF company, the Chair of Excellence "Grande Retenue et Qualité des Eaux" of the "Fondation partenariale de l'Université de Limoges".

The authors thank Patrice Fondanèche for its contribution to ICP-MS analysis.

Conclusion

- A faible force ionique et à pH 4, l'échantillonnage des anions et des cations est altéré mais de manière opposée.
- Aucun effet de la force ionique n'a été observé à pH 6 et pH 8.
- L'altération de l'échantillonnage peut être prédite quantitativement par l'effet Donnan.
- L'altération de l'échantillonnage peut provenir d'une présence de charges positives dans le gel APA.

Partie V. Etude de l'effet de la force ionique sur l'échantillonnage de cations : cas des éléments trivalents

Ce chapitre a fait l'objet d'une conférence orale à la DGT conférence de Vienne (Autriche) en septembre 2019 (Pommier A.L.; Simon S.; Buzier R.; Guibaud G. Influence of materials used as diffusive and binding layers on DGT response. 6th Conference on Diffusive Gradients in Thin Films, 17-20 Septembre 2019, Vienne).

5.1. Introduction

L'échantillonnage par DGT des éléments, aussi bien cationiques qu'anioniques, à faible force ionique (10^{-4} mol.L⁻¹) est perturbé, comme cela a été montré dans l'étude du chapitre IV de ce manuscrit de thèse. Une erreur d'estimation de la concentration en élément labile mesuré par DGT peut donc apparaître dans des milieux faiblement minéralisés (< c.a. 100 μ S.cm⁻¹) et acides (pH \leq 4).

Dans la littérature, seul l'échantillonnage des cations divalents a été étudié à faible force ionique. Pour ces cations, la littérature montre que l'effet Donnan est probablement responsable de l'altération de l'échantillonnage. Cependant, la charge de l'élément influe sur le potentiel de Donnan, et les éléments présentant d'autres valences pourraient être affectés différemment. Alors que plusieurs éléments fréquemment échantillonnés par DGT sont trivalents (e.g. Al^{III}, Cr^{III}), aucune information sur l'effet des faibles forces ioniques n'est disponible. Cependant, si ces éléments sont sujets à un effet Donnan comme les cations divalents, l'effet des faibles forces ioniques pourrait être encore plus marqué. Ainsi, cette 3^{ème} partie a pour objectif de déterminer comment l'échantillonnage par DGT d'éléments cationiques trivalents se comporte à faible force ionique.

Une alternative au gel diffusif APA, précédemment étudié dans le chapitre IV, est le gel en agarose (AGA). D'après la littérature, en utilisant un gel AGA, l'échantillonnage par DGT des cations divalents (Co^{II}, Cu^{II}, Mn^{II}, Zn^{II}...) à faible force ionique est perturbé [51]. C'est pourquoi, ces deux natures de gels seront étudiées.

Similairement au chapitre IV, l'échantillonnage des cations trivalents a été étudié à une force ionique faible (10^{-4} mol.L⁻¹), où l'échantillonnage par DGT a été démontré perturbé [60], [86], et à une force ionique de référence 10^{-2} mol.L⁻¹, où l'échantillonnage par DGT n'est pas impacté. Par rapport au chapitre IV, une force ionique intermédiaire de 10^{-3} mol.L⁻¹ a été rajoutée, car d'après Wang *et al.* [51], l'échantillonnage par DGT des cations divalents en utilisant un gel AGA est déjà impacté.

Les expérimentations ont été réalisées dans un premier temps à pH 4 car, d'après les résultats du chapitre IV, c'est seulement à ce pH que la force ionique cause des erreurs d'estimations de la concentration des ET en solution par DGT.

Les éléments choisis pour cette étude sont deux cations trivalents (Al^{III}, Cr^{III}) et un cation divalent (Cu^{II}). En effet, aussi bien Al que Cr sont des éléments d'intérêts car potentiellement toxiques et fréquemment échantillonnés en DGT [39], [86]. Cu^{II} a été choisi comme élément de référence car c'est un élément qui est communément étudié dans ce contexte et qui a un comportement bien caractérisé à faible force ionique d'après la littérature. Les expérimentations ont été réalisées séparément aux trois forces ioniques (10^{-4} mol.L⁻¹, 10^{-3} mol.L⁻¹, 10^{-2} mol.L⁻¹) conformément aux protocoles décrits dans la partie IV.2. La

concentration estimée par outil DGT a été calculée (Equation I-4) puis comparée à la concentration réelle en solution pour mettre en évidence un éventuel effet de la force ionique. Un ratio égal à 1 signifie que la force ionique n'impacte pas l'échantillonnage. Une limite de tolérance de 10% sur le ratio sera considérée comme acceptable. La concentration des éléments dans les gels diffusifs a également été mesurée comme décrit dans la partie 2 afin de discuter l'implication potentielle de l'effet Donnan.

5.2. Résultats

L'évaluation de l'échantillonnage des cations à faible force ionique a consisté à comparer la quantification des éléments par échantillonneur DGT par rapport à la concentration réelle en solution à différentes forces ioniques. Puis, d'analyser les gels diffusifs afin de confirmer l'hypothèse d'un effet Donnan pouvant expliquer des erreurs de quantification à faible force ionique.

5.2.1. Impact de la force ionique sur la quantification des éléments

L'étude de l'effet de la force ionique sur l'échantillonnage des éléments a tout d'abord été évaluée sur le cation divalent de référence le Cu^{II} , afin de contrôler le bon fonctionnement des expérimentations et de vérifier les comportements déjà connus.

La Figure V.1 concerne le Cu^{II} et représente le rapport de la concentration estimée par outil DGT (C_{DGT}) par rapport à la concentration réelle mesurée directement en solution (C_{sol}) à différentes forces ioniques ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) pour les gels APA et AGA.

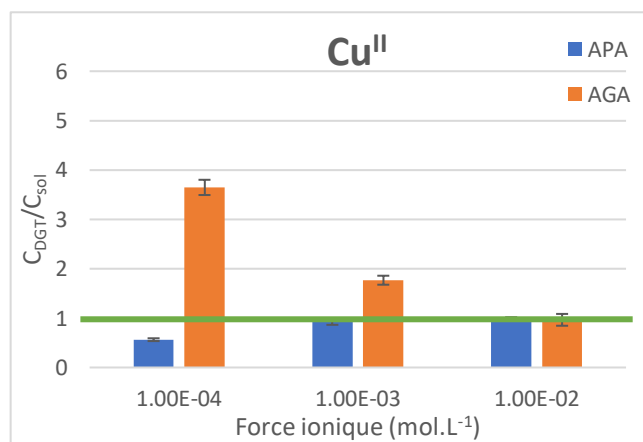


Figure V.1 : Rapport $C_{\text{DGT}}/C_{\text{sol}}$ en Cu^{II} à différentes forces ioniques pour les gels APA et AGA, à pH 4

Concernant l'étude avec des gels AGA, $C_{\text{DGT}}/C_{\text{sol}}$ est égale à 1 seulement à une force ionique de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Cependant, dès une force ionique de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, l'échantillonnage par DGT est altéré. En effet, la concentration estimée par DGT est surestimé d'un facteur environ 2 à force ionique $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'un facteur presque 4 à force ionique $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces résultats sont également parfaitement en accord avec la littérature [51].

Concernant l'étude avec des gels APA, à force ionique $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, les rapports $C_{\text{DGT}}/C_{\text{sol}}$ sont environ égaux à 1 donc l'échantillonnage n'est pas perturbé à ces forces ioniques. Cependant, à faible force ionique ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), $C_{\text{DGT}}/C_{\text{sol}}$ est égale à 0,5 ce qui signifie que l'échantillonnage par DGT est sous-estimé d'environ 50% soit un facteur 2. C'est

résultats sont strictement en accord avec ceux disponibles dans la partie précédente et dans la littérature [60], [86].

Que ce soit avec les gels APA ou AGA, les résultats obtenus dans la littérature pour Cu^{II} sont reproduits dans ces expérimentations. Les gels AGA semblent plus sensibles à l'effet d'une faible force ionique (altération dès $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Par ailleurs, Les deux natures de gels possèdent des comportements opposés à faible force ionique, qui se traduisent pour un gel APA par une sous-estimation et pour un gel AGA par une surestimation de la concentration en solution.

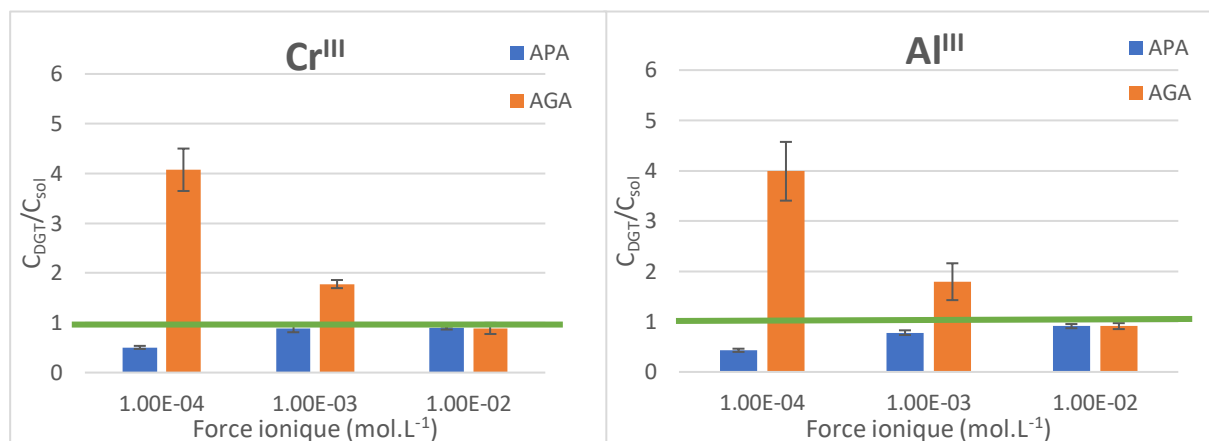


Figure V.2 : Rapport $C_{\text{DGT}}/C_{\text{sol}}$ en Al^{III} et Cr^{III} à différentes forces ioniques pour les gels APA et AGA, à pH 4

Similairement à la Figure V.1 pour le Cu^{II} , la Figure V.2 concerne l'échantillonnage des cations trivalents Al^{III} et Cr^{III} . Le comportement de ces cations trivalents est similaire au comportement du Cu^{II} pour les deux natures de gel. En effet, pour un gel APA, une sous-estimation d'environ 50% des concentrations est observée à une force ionique de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ alors qu'aucun problème d'échantillonnage n'est observé aux forces ioniques plus élevées. Pour un gel AGA, une surestimation est observée dès $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, avec un facteur 2 puis d'un facteur 4-5 à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'effet de la force ionique sur l'échantillonnage de Al^{III} et Cr^{III} par DGT est similaire à celui observé pour Cu^{II} . Quel que soit le gel étudié, l'échantillonnage de tous ces éléments montre la même robustesse vis-à-vis de force ionique. A faible force ionique, l'altération observée est sensiblement de la même intensité. Ainsi, l'effet de la force ionique sur l'échantillonnage des cations par DGT semble donc peu influencé par la valence de l'élément.

5.2.2. Analyse des gels diffusifs

D'après la littérature et la précédente partie de ce manuscrit (Chapitre IV), la présence d'un effet Donnan a souvent été évoquée pour expliquer la modification de l'échantillonnage. Afin de discuter l'existence de cet effet Donnan, les gels diffusifs ont également été analysés afin de déterminer la concentration de chaque cation. D'après la théorie de l'effet Donnan, si un problème d'échantillonnage est dû à l'apparition d'un effet Donnan, cela devait se caractériser par une variation du gradient de concentration dans le gel diffusif. En effet, au début d'un déploiement DGT, les concentrations dans le gel et dans la solution sont différentes ce qui crée un gradient de concentration. Si le gel possède des charges permanentes, afin de respecter l'électroneutralité un gradient électrique s'effectue. Les deux phénomènes s'équilibrent pour conduire à un équilibre de Donnan. Si le gradient de concentration varie cela

va entraîner une augmentation du flux de l'élément vers la phase fixante et donc à une variation de la quantité d'élément présents dans le gel diffusif [114].

5.2.2.1. Gel diffusif AGA

La Figure V.3 représente les quantités de Cu^{II} , Al^{III} et Cr^{III} détectées en fin d'exposition dans le gel diffusif AGA aux différentes forces ioniques.

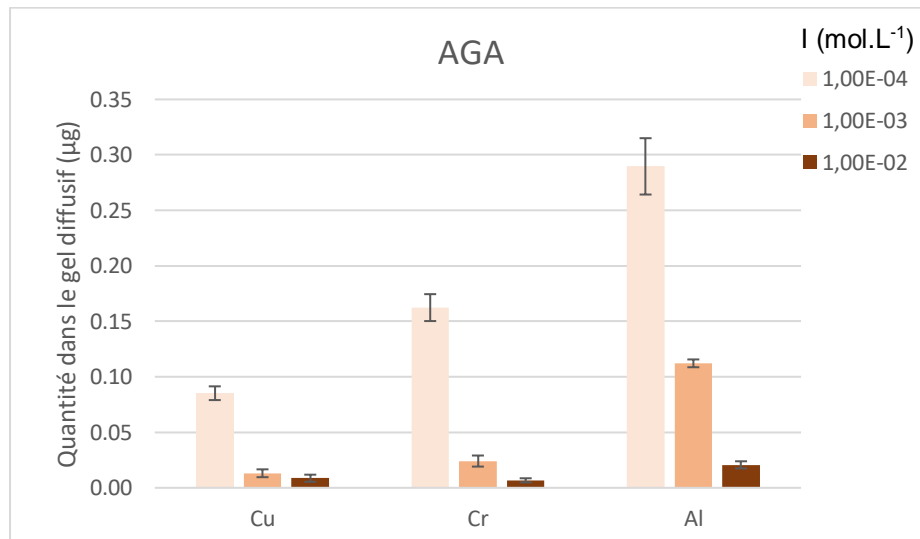


Figure V.3 : Quantité dans le gel diffusif AGA (µg) pour Cu^{II} , Al^{III} et Cr^{III} à différentes forces ioniques

Pour les trois cations, à force ionique 10^{-4} mol.L⁻¹, une importante augmentation de la quantité d'éléments dans le gel diffusif est observée, d'un facteur environ 9 pour Cu^{II} , 16 pour Cr^{III} , 30 pour Al^{III} par rapport à une force ionique de 10^{-2} mol.L⁻¹. Bien que cette surconcentration dans le gel diffusif semble être plus marquée pour les cations trivalents, un facteur 2 est présent entre Cr^{III} et Al^{III} , c'est pourquoi la valence de l'élément ne semble pas être le seul facteur pouvant influencer sur l'échantillonnage.

A force ionique 10^{-3} mol.L⁻¹, aucune suraccumulation en Cu^{II} est présente. Il apparait une légère suraccumulation en Cr^{III} d'un facteur 2. Pour Al^{III} bien que l'écart type est important, une suraccumulation d'un facteur 10 est tout de même présente.

Ainsi, la quantité présente dans le gel diffusif est dépendante de la force ionique et globalement en lien avec la quantité échantillonnée par la phase fixante. Ce qui signifie que lorsqu'une surestimation a été observée dans la phase fixante, une augmentation a également été observée dans le gel diffusif. Ces résultats sont cohérents avec la présence d'un effet Donnan évoqué dans la littérature [51].

5.2.2.2. Gel diffusif APA

Similairement à la figure précédente pour le gel APA, la Figure V.4 représente les quantités dans le gel diffusif AGA aux différentes forces ioniques pour Cu^{II} , Al^{III} et Cr^{III} .

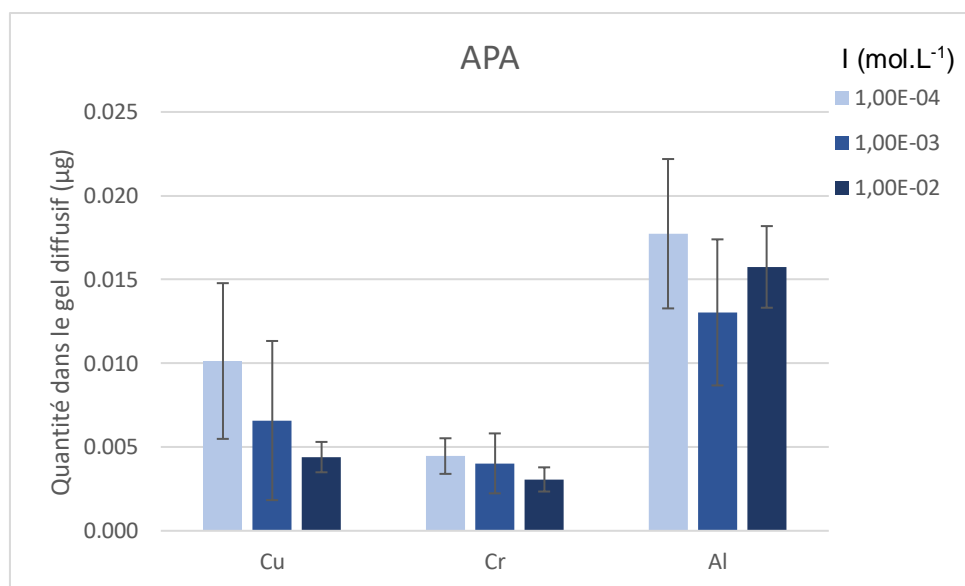


Figure V.4 : Quantité dans le gel diffusif APA (µg) pour Cu^{II}, Al^{III} et Cr^{III} à différentes forces ioniques

Pour ces trois éléments, la quantité de métal retrouvée est de l'ordre de grandeur de ce qui est attendu. Ces résultats semblent montrer qu'à faible force ionique (10^{-4} mol.L⁻¹), où l'échantillonnage est apparu diminué, la quantité dans le gel n'est pas fortement affectée pour l'ensemble des métaux étudiés. De plus, la dispersion des résultats aux forces ioniques de 10^{-4} mol.L⁻¹ et 10^{-3} mol.L⁻¹ est importante et ne permet pas de mettre en évidence une variation significative de la concentration dans le gel diffusif selon la force ionique du milieu.

Ces observations ne permettent donc pas de confirmer l'hypothèse d'un effet Donnan expliquant les concentrations échantillonnées.

5.3. Conclusion

L'objectif de cette partie était d'étudier si l'échantillonnage des cations trivalents est perturbé similairement aux cations divalents à faible force ionique et à pH acide (pH = 4). Les résultats montrent que l'effet de la force ionique sur l'échantillonnage des cations trivalents est similaire aux cations divalents.

L'échantillonnage est perturbé à faible force ionique pour les pH acides quelle que soit la nature du gel (APA et AGA) mais différemment.

En effet, pour un gel AGA, les résultats obtenus dans le gel diffusif sont en accord avec l'hypothèse d'un effet Donnan. En effet à faible force ionique, une surestimation des concentrations en solution a été observée avec simultanément une augmentation de la quantité dans le gel diffusif.

Concernant un gel APA, une sous-estimation des concentrations en solution a été observée. Un effet Donnan a souvent été évoqué pour expliquer ce phénomène. Cependant, les résultats des quantités retenues dans le gel diffusif ne permettent pas confirmer cette hypothèse.

La méthodologie utilisée dans la partie IV, en calculant le potentiel de Donnan à l'interface gel/solution a permis de prédire les résultats observés dans la Figure V.2 à faible force ionique et ainsi confirmer la présence d'un effet Donnan pour un gel APA. L'analyse des gels diffusifs effectuée dans cette partie V ne permet cependant pas de confirmer sa présence. Cette

méthodologie ne semble donc pas être adaptée. En effet, les résultats ne sont pas stables entre les différentes répliques.

Conclusion

- L'échantillonnage est perturbé à faible force ionique (10^{-4} mol.L⁻¹) en milieu acide pour les deux natures de gel mais avec des conséquences opposées (APA : sous-accumulation ; AGA : suraccumulation).
- L'altération sur l'échantillonnage est similaire pour les cations divalents et trivalents.
- L'analyse des gels diffusifs ne semble pas être une méthodologie adaptée à la mise en évidence de l'effet Donnan.

Bilan impact des faibles forces ioniques

L'objectif des parties IV et V était d'évaluer et de mieux comprendre l'échantillonnage de différents éléments par l'outil DGT à faible force ionique. Le Tableau V.1 est une synthèse des principaux résultats obtenus à faible force ionique. Il regroupe, pour chaque nature de gel, l'estimation des cations par outil DGT et les résultats des deux méthodes utilisées qui permettent de mettre en évidence si un effet Donnan est présent. La première méthode est basée sur des résultats expérimentaux par analyse du gel diffusif. La deuxième méthode est basée sur certains résultats expérimentaux et également par modélisation en effectuant des calculs de partition de Donnan.

Tableau V.1 : Synthèse des principaux résultats à faible force ionique pour les deux natures de gels

	AGA	APA
Quantification des cations	Surestimation	Sous-estimation
1^{ère} méthode	Surprésence dans le gel diffusif	Pas de sous-présence dans le gel diffusif (grande dispersion des résultats)
2^{ème} méthode	Prédiction de Donnan en accord avec la quantification	Prédiction de Donnan en accord avec la quantification

Concernant le gel AGA, la surprésence dans le gel diffusif et la prédiction de Donnan sont en lien avec la surestimation ($C_{DGT}/C_{sol} < 1$) observée pour les cations. L'intégralité des résultats va dans le sens de la présence d'un effet Donnan. D'après la littérature, un effet Donnan pour le gel AGA a déjà été démontrée, ces résultats permettent de le confirmer et également de garantir la méthodologie utilisée, qui peut donc être appliquée à une autre nature de gel, le gel APA.

Concernant le gel APA, un effet Donnan a déjà été évoqué mais jamais démontré. Bien que la première méthode ait donné des résultats non-concluants, les calculs de prédiction de Donnan sont en accord avec la sous-estimation observée pour les cations. Ce qui permet pour la première fois de montrer que l'effet Donnan serait responsable de l'erreur de quantification.

Lors de cette étude, les expérimentations ont également permis d'obtenir d'autres résultats nouveaux par rapport à la littérature. L'échantillonnage s'est montré principalement perturbé à pH 4 donc cela signifie que l'altération ne provient pas uniquement de la charge de l'élément, car à pH 4 et 6 le cuivre est sous forme +2 et pourtant l'échantillonnage du cuivre est seulement perturbé à pH 4. Aussi les résultats ont montré qu'il n'y avait pas de différence de comportement entre les cations divalents et les trivalents : que ce soit un cation chargé +2 ou +3, l'altération de l'échantillonnage est similaire. D'après la littérature, le comportement des anions était incertain, cette étude a mis en évidence une surestimation systématique des anions testés pour le gel APA.

Conclusion

L'outil DGT, développé depuis plus de 20 ans, a été utilisé dans de nombreuses applications pour l'échantillonnage de métaux et métalloïdes dans les milieux aquatiques. Il est considéré comme un outil robuste dans de nombreuses conditions. Depuis la première configuration de la technique DGT, de nombreuses modifications concernant le choix de la phase fixante et du gel diffusif ont eu lieu afin d'étendre la gamme d'application. La question des conséquences de ces modifications sur la robustesse de l'échantillonnage se pose alors dans le cas de nouveaux éléments échantillonnés ou milieux d'exposition.

L'objectif principal de cette thèse était d'évaluer les performances de l'outil DGT lors de modifications sur la configuration de la technique DGT.

La première modification a concerné le cas de l'utilisation d'une phase fixante à base de silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl. En effet, cette phase contenant des fonctions thiols a déjà été validée pour l'échantillonnage sélectif de As^{III} et Sb^{III} . Par ailleurs, les fonctions thiols sont déjà utilisées dans le cadre de pré-concentration sélective du Se^{IV} . C'est pourquoi il était intéressant de l'évaluer pour l'échantillonnage sélectif du Se^{IV} par la technique DGT.

Cette évaluation a montré que sous certaines conditions limitées (pH < 5, durée et concentration d'exposition faible, *i.e.* capacité = 0,7 μg) la quantification semblait correcte. Cependant, dans les autres conditions, la quantification était sous-estimée. Une hypothèse de réduction du Se^{IV} en Se^0 par la phase fixante a été confirmée, montrant que la condition fondamentale d'irréversibilité de la fixation, indispensable pour un outil DGT, n'était pas respectée dans cette application.

La deuxième modification a concerné l'utilisation de différents gels diffusifs. La technique DGT a été validée quel que soit le gel diffusif employé dans des eaux de force ionique égale ou supérieure à 10^{-2} mol.L⁻¹. Cependant, d'après la littérature, à faible force ionique (inférieure à 10^{-2} ou 10^{-3} mol.L⁻¹ suivant la nature du gel) la quantification des cations divalents peut être altérée. L'objectif était donc de mieux comprendre l'origine de cette altération et d'étendre la connaissance à d'autres types d'éléments (cations trivalents et anions). Ainsi, dans le cas des gels standards de type APA, il a été démontré pour la première fois expérimentalement que l'effet des faibles forces ioniques était causé par l'apparition d'un potentiel de Donnan modifiant la distribution des éléments à l'interface gel/solution. Par ailleurs, l'altération de la quantification à faible force ionique a pu être confirmée quel que soit l'élément ciblé (cations di et trivalents, anions) ou le gel diffusif employé (APA ou AGA). Ainsi, l'étude des milieux à faible force ionique s'avère plus complexe car une autre hypothèse fondamentale du développement DGT n'est pas respectée : le gel diffusif n'est pas totalement inerte vis-à-vis de l'analyte.

Lors de ce travail, différents biais ont été observés sur la quantification des éléments par la technique DGT. En effectuant une évaluation approfondie, les résultats ont démontré que la théorie de la DGT n'est pas toujours respectée. Par exemple, une phase peut très bien fonctionner pour un élément mais pas forcément pour un autre élément, comme dans le cas de la phase fixante à base de silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl pour le sélénium. Un outil DGT peut quantifier correctement dans un milieu neutre mais pas dans un milieu acide, comme illustré par l'étude à faibles forces ioniques. Un gel diffusif peut être performant sur une large gamme de force ionique et une autre nature de gel diffusif ne le sera pas (différence mise en avant entre APA et AGA). En fonction de leur intensité et de l'objectif visé, ces erreurs de quantification peuvent être rédhibitoires ou non problématiques. Par exemple, une erreur de quantification de l'ordre de 50%, comme cela a pu être observé au cours de ces travaux,

ne serait que très peu problématique si l'objectif visé est de conclure à la contamination ou non d'un milieu par un élément. A l'inverse, cette erreur pourrait être très pénalisante si la concentration mesurée devait être comparée à un seuil limite dans une eau potable.

Cette thèse a donc permis de remettre en évidence que dès qu'une nouvelle application de la technique DGT est envisagée, il est essentiel de vérifier que l'intégralité des points clés de la théorie de la DGT soit bien respectée afin de garantir la justesse des concentrations déterminées. Il faut donc avoir à l'esprit que toute modification de la configuration peut potentiellement conduire à une erreur systématique significative, nécessitant une évaluation précise de l'erreur de quantification pour tenter de proposer une correction, voire carrément à un outil DGT inutilisable.

Pour la suite, ce travail pourrait être étendu au gel diffusif restrictif à base de polyacrylamide et réticulé au bisacrylamide (BIS). C'est un gel diffusif également utilisé en technique DGT pour son intérêt pour la spéciation des ET, en permettant une meilleure discrimination de la fraction libre et des complexes. D'après la littérature, un effet Donnan semble être également présent pour des faibles forces ioniques lors de l'utilisation d'un gel BIS, mais les conditions où il devient significatif et altère la détermination de la fraction labile des ET restent à préciser. Les protocoles mis au point durant ce travail de thèse sur les gels APA et AGA pourraient être facilement utilisés pour répondre à cela.

Références bibliographiques

- [1] « Directive n° 2000/60/CE du 23/10/00 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau ». 2000.
- [2] Hao. Zhang et William. Davison, « Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution », *Anal. Chem.*, vol. 67, n° 19, p. 3391-3400, 1995, doi: 10.1021/ac00115a005.
- [3] D. Baize, « Teneurs totales en « métaux lourds » dans les sols français ». 1993.
- [4] C. Oppenheimer, « Climatic, environmental and human consequences of the largest known historic eruption: Tambora volcano (Indonesia) 1815 », *Prog. Phys. Geogr. Earth Environ.*, vol. 27, n° 2, p. 230-259, 2003, doi: 10.1191/0309133303pp379ra.
- [5] C. Rollin, Quiot, « Eléments traces métalliques: Guide méthodologique, Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. », 2006.
- [6] S. Savci, « An Agricultural Pollutant: Chemical Fertilizer », *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, p. 73-80, 2012, doi: 10.7763/IJESD.2012.V3.191.
- [7] R. Rakhunde, L. Deshpande, et H. D. Juneja, « Chemical Speciation of Chromium in Water: A Review », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 7, p. 776-810, 2012, doi: 10.1080/10643389.2010.534029.
- [8] M. Chakraborty, A. Mukherjee, et K. M. Ahmed, « A Review of Groundwater Arsenic in the Bengal Basin, Bangladesh and India: from Source to Sink », *Curr. Pollut. Rep.*, vol. 1, n° 4, p. 220-247, 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0022-0.
- [9] K. S. Mohammed Abdul, S. S. Jayasinghe, E. P. S. Chandana, C. Jayasumana, et P. M. C. S. De Silva, « Arsenic and human health effects: A review », *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 40, n° 3, p. 828-846, 2015, doi: 10.1016/j.etap.2015.09.016.
- [10] S. B. Goldhaber, « Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity », *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 38, n° 2, p. 232-242, 2003, doi: 10.1016/S0273-2300(02)00020-X.
- [11] J. Khayatzadeh, « The Effects of Heavy Metals on Aquatic Animals », présenté à The 1st International Applied Geological Congress, y, Islamic Azad University - Mashad Branch, Iran, 2010.
- [12] I. Slominska et B. Jezierska, « THE EFFECT OF HEAVY METALS ON POSTEMBRYONIC DEVELOPMENT OF COMMON CARP, *Cyprinus carpio* L. », *Archives of Polish Fisheries*, 2000.
- [13] B. Jezierska, K. Ługowska, et M. Witeska, « The effects of heavy metals on embryonic development of fish (a review) », *Fish Physiol. Biochem.*, vol. 35, n° 4, p. 625-640, 2009, doi: 10.1007/s10695-008-9284-4.
- [14] H. E. Allen et D. J. Hansen, « The Importance of Trace Metal Speciation to Water Quality Criteria », *Water Environ. Res.*, vol. 68, n° 1, p. 42-54, 1996.
- [15] A. Kot et J. Namiesnik, « The role of speciation in analytical chemistry », *Trends Anal. Chem.*, vol. 19, p. 11, 2000.
- [16] D. M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.-G. Danielsson, H. Muntau, et H. P. V. Leeuwen, « (IUPAC Recommendations 2000) », *Pure Appl. Chem.*, p. 18, 2000.
- [17] D. Templeton, « Speciation in Metal Toxicity and Metal-Based Therapeutics », *Toxics*, vol. 3, n° 2, p. 170-186, 2015, doi: 10.3390/toxics3020170.

- [18] A. M. Brasher et R. Scott Ogle, « Comparative toxicity of selenite and selenate to the amphipod *Hyalella azteca* », *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 24, n° 2, p. 182-186, 1993, doi: 10.1007/BF01141346.
- [19] S. Rasul, « Electrochemical measurement and speciation of inorganic arsenic in groundwater of Bangladesh », *Talanta*, vol. 58, n° 1, p. 33-43, 2002, doi: 10.1016/S0039-9140(02)00254-0.
- [20] V. K. Gupta, I. Ali, et H. Y. Aboul-Enein, « Chapter 3 Metal ions speciation in the environment: Distribution, toxicities and analyses », in *Developments in Environmental Science*, vol. 5, Elsevier, 2007, p. 33-56.
- [21] F. Crea, C. Foti, D. Milea, et S. Sammartano, « Speciation of Cadmium in the Environment », in *Cadmium: From Toxicity to Essentiality*, vol. 11, A. Sigel, H. Sigel, et R. K. Sigel, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013, p. 63-83.
- [22] K. L. LeBlanc, P. Kumkrong, P. H. J. Mercier, et Z. Mester, « Selenium analysis in waters. Part 2: Speciation methods », *Sci. Total Environ.*, vol. 640-641, p. 1635-1651, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.394.
- [23] N. Ralston, « Biogeochemistry and Analysis of Selenium and its Species », *North American Metals Council*, 2008.
- [24] N. Unceta, F. Séby, J. Malherbe, et O. F. X. Donard, « Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 397, n° 3, p. 1097-1111, 2010, doi: 10.1007/s00216-009-3417-1.
- [25] P. Drahota, B. Nováková, T. Matoušek, M. Mihaljevič, J. Rohovec, et M. Filippi, « Diel variation of arsenic, molybdenum and antimony in a stream draining natural As geochemical anomaly », *Appl. Geochem.*, vol. 31, p. 84-93, 2013, doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.12.008.
- [26] R. Buzier *et al.*, « DGT-labile As, Cd, Cu and Ni monitoring in freshwater: Toward a framework for interpretation of in situ deployment », *Environ. Pollut.*, vol. 192, p. 52-58, 2014, doi: 10.1016/j.envpol.2014.05.017.
- [27] H. Zhang, « In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gel », 1994.
- [28] H. Zhang et W. Davison, « Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques », *Anal. Chim. Acta*, vol. 398, n° 2-3, p. 329-340, 1999, doi: 10.1016/S0003-2670(99)00458-4.
- [29] J. G. Panther, K. P. Stillwell, K. J. Powell, et A. J. Downard, « Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters », *Anal. Chim. Acta*, vol. 622, n° 1-2, p. 133-142, 2008, doi: 10.1016/j.aca.2008.06.004.
- [30] W. W. Bennett, P. R. Teasdale, J. G. Panther, D. T. Welsh, et 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.*, vol. 82, n° 17, p. 7401-7407, 2010, doi: 10.1021/ac101543p.
- [31] M. Leermakers, Y. Gao, J. Navez, A. Poffijn, K. Croes, et W. Baeyens, « Radium analysis by sector field ICP-MS in combination with the Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) technique », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 24, n° 8, p. 1115, 2009, doi: 10.1039/b821472g.
- [32] J. Drozdak, M. Leermakers, Y. Gao, V. Phrommavanh, et 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*, vol. 889, p. 71-81, 2015, doi: 10.1016/j.aca.2015.07.057.

- [33] Y. Yuan, S. Ding, Y. Wang, L. Zhang, M. Ren, et C. Zhang, « Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films », *Anal. Chim. Acta*, vol. 1031, p. 98-107, 2018, doi: 10.1016/j.aca.2018.05.067.
- [34] « Projet “Bon Etat” : Définition du bon état chimique et écologique des eaux littorales réunionnaises au regard de la Directive cadre sur l'eau et proposition d'indicateurs associés. », p. 151.
- [35] C. Li *et al.*, « Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications », *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, n° 2, p. 801-831, 2019, doi: 10.1007/s10311-018-00839-9.
- [36] A. H. Shiva, P. R. Teasdale, W. W. Bennett, et 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*, vol. 888, p. 146-154, 2015, doi: 10.1016/j.aca.2015.07.027.
- [37] C. M. Hutchins *et al.*, « Evaluation of a titanium dioxide-based DGT technique for measuring inorganic uranium species in fresh and marine waters », *Talanta*, vol. 97, p. 550-556, 2012, doi: 10.1016/j.talanta.2012.05.012.
- [38] H. Docekalova et P. Divis, « Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems », *Talanta*, vol. 65, n° 5, p. 1174-1178, 2005, doi: 10.1016/j.talanta.2004.08.054.
- [39] H. Ernstberger, H. Zhang, et W. Davison, « Determination of chromium speciation in natural systems using DGT », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 373, n° 8, p. 873-879, 2002, doi: 10.1007/s00216-002-1370-3.
- [40] H. Zhang, W. Davison, R. Gadi, et T. Kobayashi, « In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT », *Anal. Chim. Acta*, vol. 370, n° 1, p. 29-38, 1998, doi: 10.1016/S0003-2670(98)00250-5.
- [41] J. Luo, H. Zhang, J. Santner, et 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.*, vol. 82, n° 21, p. 8903-8909, 2010, doi: 10.1021/ac101676w.
- [42] H. L. Price, P. R. Teasdale, et 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*, vol. 803, p. 56-65, 2013, doi: 10.1016/j.aca.2013.07.001.
- [43] J. G. Panther, P. R. Teasdale, W. W. Bennett, D. T. Welsh, et H. Zhao, « Comparing dissolved reactive phosphorus measured by DGT with ferrihydrite and titanium dioxide adsorbents: Anionic interferences, adsorbent capacity and deployment time », *Anal. Chim. Acta*, vol. 698, n° 1-2, p. 20-26, 2011, doi: 10.1016/j.aca.2011.04.049.
- [44] J. G. Panther, R. R. Stewart, P. R. Teasdale, W. W. Bennett, D. T. Welsh, et H. Zhao, « Titanium dioxide-based DGT for measuring dissolved As(V), V(V), Sb(V), Mo(VI) and W(VI) in water », *Talanta*, vol. 105, p. 80-86, 2013, doi: 10.1016/j.talanta.2012.11.070.
- [45] Q. Sun *et al.*, « Improved Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) Measurement of Total Dissolved Inorganic Arsenic in Waters and Soils Using a Hydrous Zirconium Oxide Binding Layer », *Anal. Chem.*, vol. 86, n° 6, p. 3060-3067, 2014, doi: 10.1021/ac404025e.
- [46] D.-X. Guan *et al.*, « Novel Precipitated Zirconia-Based DGT Technique for High-Resolution Imaging of Oxyanions in Waters and Sediments », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, n° 6, p. 3653-3661, 2015, doi: 10.1021/es505424m.
- [47] S. Ding *et al.*, « 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.*, vol. 50, n° 14, p. 7572-7580, 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b00206.
- [48] S. Mason, R. Hamon, A. Nolan, H. Zhang, et 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.*, vol. 77, n° 19, p. 6339-6346, 2005, doi: 10.1021/ac0507183.
- [49] T. Huynh, H. Zhang, et 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.*, vol. 84, n° 22, p. 9988-9995, 2012, doi: 10.1021/ac302430b.
- [50] J. G. Panther, W. W. Bennett, D. T. Welsh, et 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.*, vol. 86, n° 1, p. 427-434, 2014, doi: 10.1021/ac402247j.
- [51] Y. Wang, S. Ding, M. Gong, S. Xu, W. Xu, et C. Zhang, « Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions », *Anal. Chim. Acta*, vol. 945, p. 47-56, 2016, doi: 10.1016/j.aca.2016.10.003.
- [52] Y. Wang, S. Ding, L. Shi, M. Gong, S. Xu, et C. Zhang, « Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO–Chelex mixed binding layer », *Anal. Chim. Acta*, vol. 972, p. 1-11, 2017, doi: 10.1016/j.aca.2017.04.007.
- [53] W. W. Bennett, P. R. Teasdale, J. G. Panther, D. T. Welsh, et D. F. Jolley, « Speciation of Dissolved Inorganic Arsenic by Diffusive Gradients in Thin Films: Selective Binding of As^{III} by 3-Mercaptopropyl-Functionalized Silica Gel », *Anal. Chem.*, vol. 83, n° 21, p. 8293-8299, 2011, doi: 10.1021/ac202119t.
- [54] A. M. C. M. Rolisola *et al.*, « Speciation analysis of inorganic arsenic in river water by Amberlite IRA 910 resin immobilized in a polyacrylamide gel as a selective binding agent for As(V) in diffusive gradient thin film technique », *The Analyst*, vol. 139, n° 17, p. 4373, 2014, doi: 10.1039/C4AN00555D.
- [55] M. Arsic *et al.*, « Diffusive Gradients in Thin Films Reveals Differences in Antimony and Arsenic Mobility in a Contaminated Wetland Sediment during an Oxic-Anoxic Transition », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, n° 3, p. 1118-1127, 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b03882.
- [56] O. Clarisse et H. Hintelmann, « Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT) », *J. Environ. Monit.*, vol. 8, n° 12, p. 1242, 2006, doi: 10.1039/b614560d.
- [57] W. W. Bennett, M. Arsic, D. T. Welsh, et 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*, vol. 18, n° 8, p. 992-998, 2016, doi: 10.1039/C6EM00189K.
- [58] W. Davison, « Dialysis, DET and DGT: in situ diffusional Techniques for Studying Water, Sediments and Soils », *In situ Monitoring of Aquatic Systems, Chemical Analysis and Speciation.*, 2000b, p. 496-569.
- [59] W. Li, H. Zhao, P. R. Teasdale, R. John, et S. Zhang, « Synthesis and characterisation of a polyacrylamide–polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd », *React. Funct. Polym.*, vol. 52, n° 1, p. 31-41, 2002, doi: 10.1016/S1381-5148(02)00055-X.

- [60] K. W. Warnken, H. Zhang, et W. Davison, « Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 17, p. 5440-5446, se2005, doi: 10.1021/ac050045o.
- [61] A. Brauwere, Y. Gao, S. Galan, W. Baeyens, M. Elskens, et M. Leermakers, « Speciation Analytics in Aquatic Ecosystems », in *Analytical Measurements in Aquatic Environments*, vol. 7, J. Namiesnik et P. Szefer, Éd. CRC Press, 2009, p. 121-137.
- [62] W. Davison et H. Zhang, « Diffusion Layer Properties », in *Diffusive Gradients in Thin-Films for Environmental Measurements*, W. Davison et H. Zhang, Éd. Cambridge: Cambridge University Press, 2016, p. 32-65.
- [63] L. P. Yezek et H. P. van Leeuwen, « An electrokinetic characterization of low charge density cross-linked polyacrylamide gels », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 278, n° 1, p. 243-250, 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2004.05.026.
- [64] N. Fatin-Rouge, A. Milon, J. Buffle, R. R. Goulet, et A. Tessier, « Diffusion and Partitioning of Solutes in Agarose Hydrogels: The Relative Influence of Electrostatic and Specific Interactions », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 44, p. 12126-12137, 2003, doi: 10.1021/jp0303164.
- [65] J. Gorny *et al.*, « Passive sampler measurements of inorganic arsenic species in environmental waters: A comparison between 3-mercapto-silica, ferrihydrite, Metsorb®, zinc ferrite, and zirconium dioxide binding gels », *Talanta*, vol. 198, p. 518-526, 2019, doi: 10.1016/j.talanta.2019.01.127.
- [66] C. A. Suárez *et al.*, « In situ redox speciation analysis of chromium in water by diffusive gradients in thin films using a DE81 anion exchange membrane », *Talanta*, vol. 154, p. 299-303, 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2016.03.085.
- [67] D. Devillers, R. Buzier, S. Simon, A. Charriau, et G. Guibaud, « Simultaneous measurement of Cr(III) and Cr(VI) in freshwaters with a single Diffusive Gradients in Thin Films device », *Talanta*, vol. 154, p. 533-538, 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2016.04.009.
- [68] M. C. Fontanella et G. M. Beone, « Determination of Sb(III) and Sb(V) by HPLC—Online isotopic dilution—ICP MS », *MethodsX*, vol. 3, p. 102-109, 2016, doi: 10.1016/j.mex.2015.12.001.
- [69] L. Gao, B. Gao, D. Xu, et K. Sun, « In-situ measurement of labile Cr(III) and Cr(VI) in water using diffusive gradients in thin-films (DGT) », *Sci. Total Environ.*, vol. 653, p. 1161-1167, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.392.
- [70] H. Chen *et al.*, « 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.*, vol. 271, p. 160-165, 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.02.022.
- [71] Y. Pan *et al.*, « Novel Speciation Method Based on Diffusive Gradients in Thin-Films for in Situ Measurement of Cr^{VI} in Aquatic Systems », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, n° 24, p. 14267-14273, 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b03742.
- [72] X. Shi *et al.*, « In Situ Selective Measurement of Se^{IV} in Waters and Soils: Diffusive Gradients in Thin-Films with Bi-Functionalized Silica Nanoparticles », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, n° 24, p. 14140-14148, 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b03671.
- [73] T. Huynh, H. H. Harris, H. Zhang, et B. N. Noller, « Measurement of labile arsenic speciation in water and soil using diffusive gradients in thin films (DGT) and X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) », *Environ. Chem.*, vol. 12, n° 2, p. 102, 2015, doi: 10.1071/EN14047.
- [74] H. Zhang, W. Davison, S. Miller, et 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, vol. 59, n° 20, p. 4181-4192, 1995, doi: 10.1016/0016-7037(95)00293-9.

- [75] A. M. Spuches, H. G. Kruszyna, A. M. Rich, et D. E. Wilcox, « Thermodynamics of the As(III)-Thiol Interaction: Arsenite and Monomethylarsenite Complexes with Glutathione, Dihydrolipoic Acid, and Other Thiol Ligands », *Inorg. Chem.*, vol. 44, n° 8, p. 2964-2972, 2005, doi: 10.1021/ic048694q.
- [76] K. W. Warnken, H. Zhang, et W. Davison, « Accuracy of the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique: Diffusive Boundary Layer and Effective Sampling Area Considerations », *Anal. Chem.*, vol. 78, n° 11, p. 3780-3787, 2006, doi: 10.1021/ac060139d.
- [77] J. Gimpel, H. Zhang, W. Hutchinson, et 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*, vol. 448, n° 1-2, p. 93-103, 2001, doi: 10.1016/S0003-2670(01)01323-X.
- [78] W. Davison et H. Zhang, « Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) – back to basics », *Environ. Chem.*, vol. 9, n° 1, p. 1, 2012, doi: 10.1071/EN11084.
- [79] Y. M. Nelson, L. W. Lion, M. L. Shuler, et W. C. Ghiorse, « Lead binding to metal oxide and organic phases of natural aquatic biofilms », *Limnol. Oceanogr.*, vol. 44, n° 7, p. 1715-1729, 1999, doi: 10.4319/lo.1999.44.7.1715.
- [80] D. Devillers, R. Buzier, M. Grybos, A. Charriau, et G. Guibaud, « Key role of the sorption process in alteration of metal and metalloid quantification by fouling development on DGT passive samplers », *Environ. Pollut.*, vol. 230, p. 523-529, 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.07.005.
- [81] C. Pichette, H. Zhang, et S. Sauvé, « Using diffusive gradients in thin-films for in situ monitoring of dissolved phosphate emissions from freshwater aquaculture », *Aquaculture*, vol. 286, n° 3-4, p. 198-202, 2009, doi: 10.1016/j.aquaculture.2008.09.025.
- [82] Z. Feng, P. Zhu, H. Fan, S. Piao, L. Xu, et T. Sun, « Effect of Biofilm on Passive Sampling of Dissolved Orthophosphate Using the Diffusive Gradients in Thin Films Technique », *Anal. Chem.*, vol. 88, n° 13, p. 6836-6843, 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.6b01392.
- [83] E. Uher, H. Zhang, S. Santos, M.-H. Tusseau-Vuillemin, et C. Gourlay-Francé, « Impact of Biofouling on Diffusive Gradient in Thin Film Measurements in Water », *Anal. Chem.*, vol. 84, n° 7, p. 3111-3118, 2012, doi: 10.1021/ac2028535.
- [84] E. D. van Hullebusch, M. H. Zandvoort, et P. N. L. Lens, « Metal immobilisation by biofilms: Mechanisms and analytical tools », *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 2, n° 1, p. 9-33, 2003, doi: 10.1023/B:RESB.0000022995.48330.55.
- [85] M. C. A.-D. la Torre, P.-Y. Beaulieu, et A. Tessier, « In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques », *Anal. Chim. Acta*, vol. 418, n° 1, p. 53-68, 2000, doi: 10.1016/S0003-2670(00)00946-6.
- [86] S. Scally, W. Davison, et H. Zhang, « Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films », *Anal. Chim. Acta*, vol. 558, n° 1-2, p. 222-229, 2006, doi: 10.1016/j.aca.2005.11.020.
- [87] A. J. Peters, H. Zhang, et W. Davison, « Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters », *Anal. Chim. Acta*, vol. 478, n° 2, p. 237-244, 2003, doi: 10.1016/S0003-2670(02)01512-X.
- [88] M. R. Sangi, M. J. Halstead, et 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*, vol. 456, n° 2, p. 241-251, 2002, doi: 10.1016/S0003-2670(02)00012-0.

- [89] L. P. Yezek, J. F. L. Duval, et H. P. van Leeuwen, « Electrokinetics of Diffuse Soft Interfaces. III. Interpretation of Data on the Polyacrylamide/Water Interface », *Langmuir*, vol. 21, n° 14, p. 6220-6227, 2005, doi: 10.1021/la0580006.
- [90] F. Sahin, « Selective pre-concentration of selenite from aqueous samples using mercapto-silica », *Talanta*, vol. 60, n° 5, p. 1003-1009, 2003, doi: 10.1016/S0039-9140(03)00154-1.
- [91] K. W. Warnken, H. Zhang, et W. Davison, « Performance characteristics of suspended particulate reagent-iminodiacetate as a binding agent for diffusive gradients in thin films », *Anal. Chim. Acta*, vol. 508, n° 1, p. 41-51, 2004, doi: 10.1016/j.aca.2003.11.051.
- [92] S. Simon, A. Barats, F. Pannier, et M. Potin-Gautier, « Development of an on-line UV decomposition system for direct coupling of liquid chromatography to atomic-fluorescence spectrometry for selenium speciation analysis », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 383, n° 4, p. 562-569, 2005, doi: 10.1007/s00216-005-0056-z.
- [93] International Programme on Chemical Safety, United Nations Environment Programme, World Health Organization, et Internationale Arbeitsorganisation, Éd., *Selenium*. Geneva, 1987.
- [94] S. Santos, G. Ungureanu, R. Boaventura, et C. Botelho, « Selenium contaminated waters: An overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods », *Sci. Total Environ.*, vol. 521-522, p. 246-260, 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.03.107.
- [95] V. K. Sharma, T. J. McDonald, M. Sohn, G. A. K. Anquandah, M. Pettine, et R. Zboril, « Biogeochemistry of selenium. A review », *Environ. Chem. Lett.*, vol. 13, n° 1, p. 49-58, 2015, doi: 10.1007/s10311-014-0487-x.
- [96] S. P. Canton, « Acute aquatic life criteria for selenium », *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 18, n° 7, p. 1425-1432, 1999.
- [97] M. Yu, « Determination of trace arsenic, antimony, selenium and tellurium in various oxidation states in water by hydride generation and atomic-absorption spectrophotometry after enrichment and separation with thiol cotton », *Talanta*, vol. 30, n° 4, p. 265-270, 1983, doi: 10.1016/0039-9140(83)80060-5.
- [98] World Health Organization, « Selenium in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality », 2011, Disponible sur: <http://apps.who.int/iris/handle/10665/70172>.
- [99] COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, « COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC », 1998.
- [100] A. Fernández-Martínez et L. Charlet, « Selenium environmental cycling and bioavailability: a structural chemist point of view », *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 8, n° 1, p. 81-110, 2009, doi: 10.1007/s11157-009-9145-3.
- [101] Ja. Plant *et al.*, « Arsenic and Selenium », in *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, 2014, p. 13-57.
- [102] C. Hu, Q. Chen, G. Chen, H. Liu, et J. Qu, « Removal of Se(IV) and Se(VI) from drinking water by coagulation », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 142, p. 65-70, mars 2015, doi: 10.1016/j.seppur.2014.12.028.
- [103] A. Kapoor, S. Tanjore, et T. Viraraghavan, « Removal of selenium from water and wastewater », *Int. J. Environ. Stud.*, vol. 49, n° 2, p. 137-147, 1995, doi: 10.1080/00207239508711016.
- [104] M. Pettine, T. J. McDonald, M. Sohn, G. A. K. Anquandah, R. Zboril, et V. K. Sharma, « A critical review of selenium analysis in natural water samples », *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 5, p. 1-7, 2015, doi: 10.1016/j.teac.2015.01.001.

- [105]I. J. Allan, J. Knutsson, N. Guigues, G. A. Mills, A.-M. Fouillac, et R. Greenwood, « Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations », *J. Environ. Monit.*, vol. 9, n° 7, p. 672, 2007, doi: 10.1039/b701616f.
- [106]A. A. Menegário, L. N. M. Yabuki, K. S. Luko, P. N. Williams, et 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*, vol. 983, p. 54-66, 2017, doi: 10.1016/j.aca.2017.06.041.
- [107]T. A. Sogn, S. Eich-Greatorex, O. Røyset, A. Falk Øgaard, et Å. R. Almås, « Use of Diffusive Gradients in Thin Films to Predict Potentially Bioavailable Selenium in Soil », *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 39, n° 3-4, p. 587-602, 2008, doi: 10.1080/00103620701828379.
- [108]R. M. Smith et A. E. Martell, « Critical Stability Constants Volume 4 inorganic Complexes [Texte imprimé] ». Plenum Press. cop., New York: London, 1976.
- [109]D. O. Forastiere, E. B. Borghi, et P. J. Morando, « Reaction Mechanism of Selenate(IV) Ions with Several Thiols in Aqueous Media », *Helv. Chim. Acta*, vol. 90, n° 6, p. 1152-1159, 2007, doi: 10.1002/hlca.200790114.
- [110]L. K. Harper, S. Antony, et C. A. Bayse, « Thiol Reduction of Arsenite and Selenite: DFT Modeling of the Pathways to an As–Se Bond », *Chem. Res. Toxicol.*, vol. 27, n° 12, p. 2119-2127, 2014, doi: 10.1021/tx500384h.
- [111]H. E. Ganther, « Selenotrisulfides. Formation by the reaction of thiols with selenious acid », *Biochemistry*, vol. 7, n° 8, p. 2898-2905, 1968, doi: 10.1021/bi00848a029.
- [112]A. Dabrin *et al.*, « Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise », *Environ. Pollut.*, vol. 208, p. 299-308, 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2015.08.049.
- [113]C. Miège *et al.*, « An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 36, p. 128-143, 2012, doi: 10.1016/j.trac.2012.01.009.
- [114]L. P. Yezek, P. L. R. van der Veecken, et H. P. van Leeuwen, « Donnan Effects in Metal Speciation Analysis by DET/DGT », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 24, p. 9250-9254, 2008, doi: 10.1021/es8021232.
- [115]J. Galceran et J. Puy, « Interpretation of diffusion gradients in thin films (DGT) measurements: a systematic approach », *Environ. Chem.*, vol. 12, n° 2, p. 112, 2015, doi: 10.1071/EN14068.

Altération de la diffusion et de la fixation des métaux/métalloïdes au sein d'un échantillonneur passif de type DGT, mécanismes et impacts sur les performances de quantification

La technique d'échantillonnage passif de type DGT (*Diffusive Gradients in Thin film*) a été développée depuis plus de 20 ans et semble être une méthode fiable pour quantifier les métaux/métalloïdes afin d'effectuer le suivi de la qualité des eaux. Afin d'étendre les possibilités d'échantillonnage, la configuration de la technique DGT a subi de nombreuses modifications. Les principales modifications ont concerné la nature des composants de l'outil DGT (phase fixante et gel diffusif), les conditions (pH, force ionique...) du milieu d'exposition et les éléments échantillonnés. L'objectif principal de cette thèse est d'évaluer l'impact de l'extension du domaine d'application de dispositifs DGT sur leurs performances de quantification dans deux cas particuliers. Le premier correspond à l'échantillonnage sélectif du Se^{IV} avec un échantillonneur DGT composé d'une phase qui a déjà été validée précédemment l' As^{III} et le Sb^{III} . Bien que cet échantillonneur soit sélectif pour le Se^{IV} , le domaine de fiabilité de cet outil s'est révélé très restreint ($\text{pH} \leq 5$; quantité accumulée $\leq 5 \mu\text{g Se}$). La déficience de l'outil provient d'une réduction du Se^{IV} après sa fixation dans le dispositif, entraînant sa libération du dispositif. Le deuxième cas étudié porte sur une extension des déploiements aux milieux présentant des faibles forces ioniques ($\leq 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) pour deux natures de gels diffusifs. La faible fiabilité des quantifications dans ces milieux, déjà identifiée dans la littérature pour des cations divalents, a pu être mise en évidence pour des anions et des cations trivalents. Il a par ailleurs pu être démontré expérimentalement qu'une interaction entre les analytes et les gels diffusifs en est responsable, par le biais d'un effet Donnan. Ces deux exemples montrent que, des extensions du domaine d'application des DGT soit envisageables, mais la fiabilité de la quantification doit toujours être vérifiée pour ces nouvelles conditions. Dans les deux cas étudiés, les manques de fiabilité observés ont été expliqués par un non-respect des hypothèses fondamentales du fonctionnement de l'outil DGT.

Mots-clés : Echantillonnage passif, DGT, Quantification, Silice fonctionnalisée par 3-mercaptopropyl, Effet Donnan

Diffusion and binding alteration of metals/metalloids in passive samplers (DGT), mechanisms and impacts of quantification performance

The passive DGT sampling technique (*Diffusive Gradient in Thin film*) has been developed for over 20 years and seems to be reliable for metals/metalloids quantification in order to monitor water quality. To extend the sampling possibilities, the configuration of the DGT technique has undergone many modifications. The main modifications concerned the nature of the components of DGT device (binding phase and diffusive gel), the conditions (pH, ionic strength...) of exposure solution and the sampled elements. The main objective of this thesis is to assess the impact of extending the application of DGT devices on their quantification performance in two cases. The first corresponds to the selective sampling of Se^{IV} by DGT with a binding phase that was previously validated for As^{III} and Sb^{III} . Although the selectivity of this system for Se^{IV} could be demonstrated, the area of reliability of this device is proved to be very limited ($\text{pH} \leq 5$; accumulated quantity $\leq 5 \mu\text{g Se}$). Deficiency of the device comes from a reduction of bounded Se^{IV} , subsequently resulting in its release from the device. The second case study concerns an extension of deployments to media with low ionic strengths ($\leq 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) for two types of diffusive gels (polyacrylamide with agarose-derivative crosslinker and agarose). The low reliability of quantifications in these media, that is already identified in the literature for divalent cations, has been demonstrated for anions and trivalent cations. It has been experimentally highlighted that this low reliability is due to a Donnan effect. These two examples show that, for every extension of the application of DGT, the quantification reliability must always be checked for these new conditions. In both studied cases, the lack of reliability was explained by non-compliance with the fundamental hypotheses of the DGT operation.

Keywords: Passive sampling, DGT, Quantification, 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel, Donnan effect

