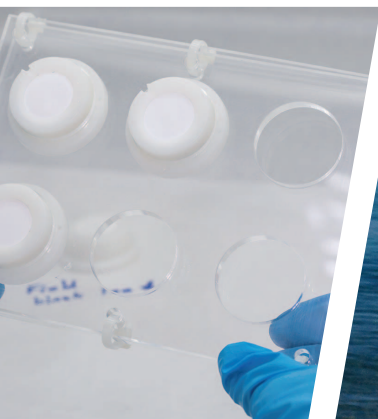


Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

Échantillonnage des métaux dans les eaux de transition et côtières par la technique du Gradient de Diffusion en couche mince (DGT)



Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

Échantillonnage des métaux dans les eaux
de transition et côtières par la technique du
Gradient de Diffusion en couche mince (DGT)

PROJET MONITOOL

Juin 2022

© Instituto Tecnológico de Canarias (ITC)
Département de l'eau
Première édition : juin 2022
ISBN: 978-84-09-40980-8
Pour en savoir plus :
agua@itccanarias.org

RÉSUMÉ

Le présent document fournit des instructions pour les meilleures pratiques relatives à l'utilisation des échantillonneurs passifs à Gradient de Diffusion en couche mince (DGT) pour l'échantillonnage des eaux de transition et côtières à des fins de surveillance de la qualité de l'eau. La méthodologie définie dans ce guide a été développée par le consortium du projet Interreg MONITOOL de l'Union européenne afin d'assurer la comparabilité et la reproductibilité des données obtenues par chaque partenaire du projet dans les différentes régions. Le guide fournit des informations pratiques et détaillées sur tous les aspects à prendre en considération avant le déploiement de ces dispositifs et lors des étapes essentielles après leur déploiement, extraction et traitement ultérieur des échantillons pour l'analyse des métaux traces. Bien qu'il ne s'agisse pas d'un protocole standard, ces lignes directrices abordent la nécessité d'une approche commune et l'intention de promouvoir les meilleures pratiques.

REMERCIEMENT AU FINANCEMENT

La réalisation de ce guide bénéficie du support du projet MONITOOL. Ce projet (n° de contrat : EAPA_565/2016) est cofinancé par le Fonds européen de développement régional dans le cadre du programme Interreg Atlantic Area. Le présent travail ne reflète que le point de vue des auteurs et le programme de financement ne peut être tenu responsable de l'usage qui pourrait être fait des informations qu'il contient.

AUTEURS

Ce guide de bonnes pratiques a été rédigé par Vanessa Millán et Marta Rodrigo de l'Instituto Tecnológico de Canarias (ITC). Le comité

6 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

d'examen était composé des experts suivants, tous membres du consortium du projet MONITOOL :

Blánaid White et Fiona Regan – Dublin City University (DCU), Irlande

Miguel Caetano – Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA), Portugal

German Rodriguez, Iratxe Menchaca, Joana Larreta et María Jesús Belzunce – Fundación AZTI (AZTI), Espagne

Florence Menet-Nédélec, Isabelle Amouroux, Jean-Louis Gonzalez et Stephane Guesdon – Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER), France

Philippe Bersuder et Thi Bolam – Centre for Environment, Fisheries et Aquaculture Science (CEFAS), Royaume-Uni

Barbara Marras, Marco Schintu et Natalia Montero – University of Cagliari (UNICA), Italie

Margarida Correia dos Santos – Instituto Superior Técnico (IST), Portugal

Craig D. Robinson – Marine Scotland Science (MSS), Écosse

Brendan McHugh – Marine Institute (MI), Irlande

Gary R. Fones – University of Portsmouth, Royaume-Uni

Hao Zhang – Lancaster University, Royaume-Uni

CITATION RECOMMANDÉE

Vanessa Millán, Marta Rodrigo, Isabelle Amouroux, María Jesús Belzunce, Philippe Bersuder, Thi Bolam, Miguel Caetano, Margarida M. Correia dos Santos, Gary R. Fones, Jean-Louis Gonzalez, Stephane Guesdon, Joana Larreta, Barbara Marras, Brendan McHugh, Iratxe Menchaca, Florence Menet-Nédélec, Natalia Montero, Fiona Regan, Craig D. Robinson, Germán Rodríguez, Marco Schintu, Blánaid White and Hao Zhang. Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs. Échantillonnage des métaux dans les eaux de transition et côtières par la technique du Gradient de Diffusion en couche mince (DGT). 2022. Editeur : Instituto Tecnológico de Canarias. ISBN : 978-84-09-40980-8.

Contenu

| | |
|--|----|
| 1. Introduction | 11 |
| 1.1. Contexte | 11 |
| 1.2. Objectif | 12 |
| 2. Échantillonneurs passifs DGT | 13 |
| 3. Méthodologie DGT | 17 |
| 3.1. Échantillonneurs passifs DGT | 17 |
| Principe | 17 |
| Type sélectionné..... | 17 |
| Stockage des DGT au laboratoire | 19 |
| Nombre de DGT nécessaire..... | 19 |
| 3.2. Réactifs et matériel nécessaire..... | 20 |
| Réactifs | 20 |
| Matériel | 20 |
| Équipement | 21 |
| 3.3. Emplacement du site de déploiement | 21 |
| 3.4. Mise en œuvre des DGT | 22 |
| Instructions générales de manipulation des DGT | 22 |
| Ensemble support-DGT | 23 |
| Transport vers le site de déploiement | 24 |
| Structure de déploiement (mouillage) | 24 |
| Durée d'échantillonnage | 27 |
| 3.5. Déploiement des DGT | 28 |

8 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

| | |
|---|----|
| 3.6. Paramètres physico-chimiques <i>in situ</i> | 29 |
| 3.7. Récupération et transport des DGT | 30 |
| 3.8. Démontage des DGT et récupération des résines | 31 |
| 3.9. Analyse de la concentration en métaux traces dans les éluats de DGT (généralités) | 34 |
| 3.10. Calcul de la concentration mesurée par DGT | 36 |
| 3.11. Traitement des données | 38 |
| 4. Information complémentaire | 40 |
| 5. Projet MONITOOL : Nouveaux outils pour la surveillance de la qualité de l'eau | 41 |
| 6. Références..... | 42 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1. (A) Métaux prioritaires de la DCE et (B) Autres métaux mesurés par les DGT dans le projet MONITOOL..... | 18 |
| Figure 2. Possibilités de mouillages pour le déploiement des DGT : (A) en « pleine eau » et (B) fixé à une structure existante..... | 25 |
| Figure 3. Treatment process summary | 40 |

List of tables

| | |
|---|----|
| Tableau 1. Dispositifs DGT® disponibles pour déploiement en solution | 15 |
|---|----|

| | | |
|------------|--|----|
| Tableau 2. | Coefficients de diffusion des ions métalliques dans le gel DGT (pores ouverts) à différentes températures de 1 à 35 °C (Unit of D: E-6 cm ² /s) | 37 |
|------------|--|----|

List of images

| | | |
|----------|---|----|
| Image 1. | Quelques exemples de dispositifs DGT : (A) dispositif DGT à piston utilisé pour l'analyse des eaux, (B) dispositif DGT à piston utilisé dans les sols secs et (C) DGT plat utilisé pour les sédiments et les sols inondés | 13 |
| Image 2. | DGT pour les composants métalliques | 14 |
| Image 3. | (A) DGT « prêt à l'emploi » et (B) DGT démonté montrant ses différents composants | 18 |
| Image 4. | Dispositif pour le déploiement des DGT : (A) support et filet pour DGT; (B) photographie détaillée du support des DGT; (C) placement des DGT dans le support | 23 |
| Image 5. | Ensemble DGT placés dans un double sac et stockés avec le reste du matériel nécessaire dans une glacière avec blocs réfrigérants | 25 |
| Image 6. | DGT deployment structures used in MONITOOL: (A) Fal Estuary, UK Structures de déploiement des DGT utilisés dans MONITOOL : (A) Fal Estuary, Royaume-Un..... | 26 |
| Image 7. | Apparition du biofouling sur assemblage DGT à Taliarte (Grande Canarie) : (A) avant le déploiement et (B) après 7 jours d'exposition..... | 27 |
| Image 8. | (A) Attache du support DGT à l'emplacement Tagus et (B) Exposition du DGT « blanc terrain » | 29 |

10 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

| | | |
|-----------|---|----|
| Image 9. | Enregistrement des paramètres de l'eau avec une sonde multiparamétrique | 29 |
| Image 10. | Récupération des DGT : (A) à Gando (Grande Canarie, Espagne); (B) à « Museo » Pasaia (Guipúzcoa, Espagne); (C) Double sac plastique avec l'ensemble DGT et DGT « blanc terrain » à Saint-Nazaire (France) | 31 |
| Image 11. | Exposition du DGT « blanc terrain » et DGT exposés au laboratoire; (B) DGT exposés dans leur sachet plastique étiquetés individuellement..... | 32 |
| Image 12. | (A) Ouverture du DGT; (B) Prendre le Chelex-100; (C) Chelex-100 placé dans un tube d'élution | 33 |
| Image 13. | Récupération de la résine et de l'élution avant analyse | 34 |
| Image 14. | (A) Éluats de DGT prêts pour l'analyse et (B) ICP-MS pour l'analyse des métaux des éluats des DGT | 35 |
| Image 15. | Étiquette DGT avec leurs spécificités | 37 |

1. Introduction

1.1. Contexte

Selon la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60/CE), un bon état chimique des masses d'eau est atteint lorsque les concentrations de substances prioritaires ne dépassent pas les normes de qualité environnementale (NQE) établies par la Directive 2008/105/CE (modifiée par la Directive 2013/39/UE). En ce qui concerne les métaux, la NQE concerne la concentration dissoute, c'est-à-dire les concentrations de métaux mesurées dans un échantillon d'eau préalablement filtré par un filtre de 0,45 µm ou soumis à un prétraitement équivalent.

L'approche la plus couramment utilisée pour surveiller la conformité aux exigences de la DCE pour les métaux est basée sur des échantillons d'eau obtenus par échantillonnage ponctuel, suivi par les étapes de filtration, préconcentration et d'analyse instrumentale². Les limites de l'échantillonnage ponctuel à basse fréquence, comme le manque de représentativité dans les systèmes dynamiques et l'incapacité de tenir compte de la biodisponibilité et de la toxicité potentielle des contaminants, ont été soulignées par ailleurs^{3,4}. Ainsi, l'inclusion de méthodologies complémentaires, qui intègrent les fluctuations des métaux dans l'environnement et/ou mesurent la spéciation des métaux qui peut être plus facilement liée aux effets toxicologiques, pourrait améliorer la qualité de l'évaluation.

Les échantillonneurs passifs ont été utilisés comme alternative pour mesurer les concentrations de métaux labiles dans les eaux⁵. Le DGT⁶ (Diffusive Gradient in Thin films) est l'échantillonneur le plus utilisé pour les mesures de métaux labiles *in situ*⁷. Les DGT accumulent des métaux en continu lors de leur immersion (habituellement de plusieurs jours à plusieurs semaines). Cela fournit des concentrations moyennes de métaux « intégrées » dans le temps et permet d'atteindre

12 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

des limites de quantification plus basses par rapport aux échantillons d'eau⁸. En outre, les DGT accumulent une fraction composée essentiellement des ions métalliques « libres » et des complexes métalliques facilement dissociables, connues sous le nom de fraction labile des métaux. Cette fraction a été liée à la toxicité observée dans différents types d'organismes^{9,10,11}. Ces avantages pourraient favoriser l'inclusion de la technique DGT dans les programmes de surveillance.

De plus, l'Organisation internationale de normalisation (ISO) ayant publié en 2011, le document ISO 5667-23:2011¹² précisant les procédures de détermination des concentrations (pondérées dans le temps) de la fraction dissoute libre des contaminants (organiques, organométalliques et métalliques) dans les eaux de surface par échantillonnage passif (suivi d'une analyse), cela semble être un indicateur clair de la tendance actuelle à développer des méthodes d'échantillonnage plus appropriées pour surveiller la qualité de l'eau.

Enfin, la Directive 2013/39/UE¹³, en ce qui concerne les substances prioritaires dans le domaine de la politique de l'eau, précise que « Les nouvelles méthodes de surveillance, comme l'échantillonnage passif et d'autres outils, sont prometteuses pour une application future, et leur élaboration devrait donc être poursuivie ».

1.2. Objectif

Ce guide de bonnes pratiques est axé sur les dispositifs DGT, il couvre les aspects suivants :

- Principe
- Manipulation des DGT
- Estimation du temps approprié de déploiement sur le terrain
- Préparation et assemblage des échantillonneurs passifs
- Choix du site d'échantillonnage et mesures de sécurité

- Déploiement et récupération des échantillonneurs passifs
- Extraction des analytes à partir des échantillonneurs passifs
- Analyse
- Calculs

2. Échantillonneurs passifs DGT

L'acronyme DGT signifie *Diffusive Gradient in Thin films* (Gradient de Diffusion en couche mince). Un DGT est un dispositif en plastique qui accumule les substances dissoutes en suivant la première loi de Fick, fournissant la concentration in situ intégrée pendant la durée du déploiement.

Ils sont utilisés depuis 1994, lorsque Hao Zhang et William Davison (Lancaster University) ont développé la technique DGT pour analyser les métaux dans les environnements marins. Depuis, la technique DGT s'est étendue à un nombre important d'éléments et les dispositifs ont été modifiés, développant différents types et configurations utilisés pour : l'analyse des eaux, des sols, des sédiments (Image 1).

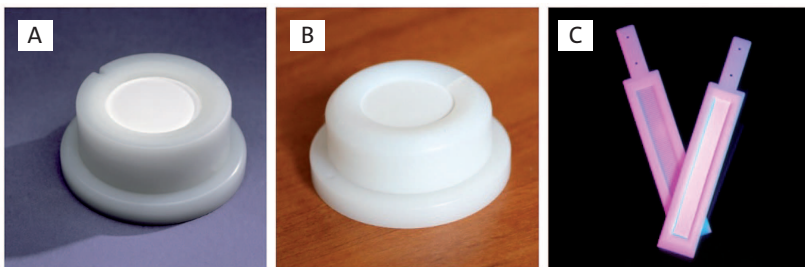


Image 1. Quelques exemples de dispositifs DGT : (A) dispositif DGT à piston utilisé pour l'analyse des eaux, (B) dispositif DGT à piston utilisé dans les sols secs et (C) DGT plat utilisé pour les sédiments et les sols inondés

Source : www.dgtresearch.com

14 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

Avec plus de 800 publications scientifiques, il a été confirmé au niveau international que les DGT fonctionnent pour un large éventail de substances. Aujourd'hui, ils constituent un outil de recherche et de suivi fiable, largement utilisé par les scientifiques, les gestionnaires de l'environnement, les pouvoirs publics, les industriels, les consultants, etc.

Ce guide s'intéresse aux DGTs développés pour l'analyse des eaux (ou des solutions). Ils se composent d'une base plastique et d'un bouchon circulaire avec une ouverture (fenêtre DGT). Comme le montre l'Image 2, une couche de résine (p. ex., Chelex-100), de gel diffusif et de membrane filtrante sont empilés sur la base, et le bouchon est placé sur l'ensemble. Les éléments échantillonnés passent par le filtre à membrane et le gel diffusif et sont accumulés dans la résine de manière contrôlée (par le flux diffusif).

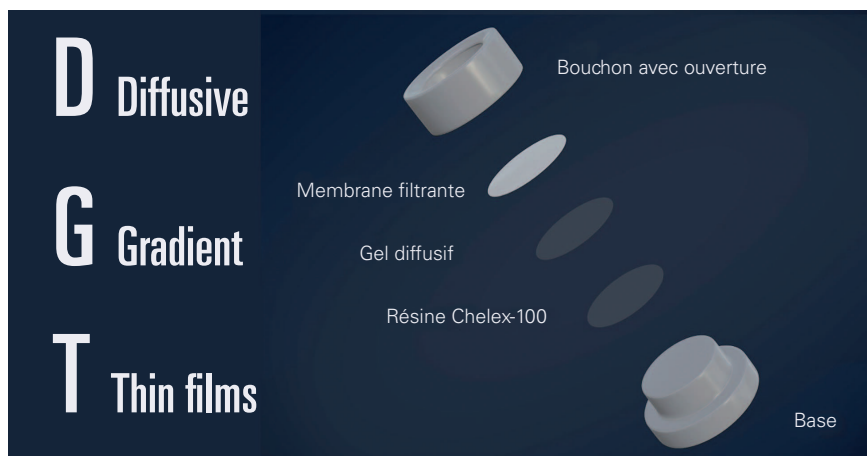


Image 2. DGT pour les composants métalliques. Source : Projet MONITOOL

En utilisant différents types de membranes filtrantes, de gels diffusifs et de résines, on peut déterminer une vaste gamme d'analytes (Tableau 1) :

Tableau 1. Dispositifs DGT® disponibles pour déploiement en solution

| | Possibilité de mesurer | Membrane filtrante | Gel diffusif | Résine |
|---|--|-------------------------|---|---|
| Dispositif DGT LSNM-NP pour métaux (A) | Jusqu'à 30 métaux, y compris : Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, etc. | PES (polyether-sulfone) | APA de 0,8 mm (polyacrylamide réticulé à l'agarose) | Chelex-100 |
| Dispositif DGT LSNP-NP pour P et métaux (B) | P et métaux présents sous forme d'oxy-ions, y compris : As, Mo, Sb, Se, U, V, W, etc. | PES | APA de 0,8 mm | Oxyde de fer |
| Dispositif DGT LSNT-NP pour le P, les métaux (B) et le glyphosate | P et métaux présents sous forme d'oxy-ions ou fortement hydrolysés, y compris : Al, As, Mo, Sb, Se, U, V, W. Egalement, glyphosate | PES | APA de 0,8 mm | Oxyde de titanium (Metsorb) |
| Dispositif DGT LSNZ-NP pour P et métaux (B) | P et métaux présents sous forme d'oxy-anions, y compris : As, Mo, Sb, Se, V, etc. | PES | APA de 0,8 mm | Oxyde de zirconium précipité |
| Dispositif DGT LSNX-NP pour métaux (A et B) et P | Phosphates et polyphosphates et jusqu'à 40 métaux, y compris : Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, U, V, W, Zn, etc. | PES | APA de 0,8 mm | Résine mixte de Chelex-100 et d'oxyde de titane (Metsorb) |
| Dispositif DGT LSNY-NP pour métaux (A et B) et P | Phosphates et polyphosphates et jusqu'à 40 métaux, y compris : As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, U, V, W, Zn, etc. | PES | APA de 0,8 mm | Résine mixte de Chelex-100 et d'oxyde de fer (ferrihydrite) |
| Dispositif DGT LSNB-AP | Hg ²⁺ et méthylmercure et As (III) | PES | Agarose de 0,8 mm | Gel de silice fonctionnalisé 3-mercaptopropyl |

16 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

| | Possibilité de mesurer | Membrane filtrante | Gel diffusif | Résine |
|---|---|--------------------------------|---------------------|--|
| Dispositif DGT LSNE-NP | Cr (VI) en présence de Cr (III) | PES | APA de 0,8 mm | Résine fonctionnelle de N-méthyl-D-glucamine (DMDG) |
| Dispositif DGT LSNV-NP | Technétium (Tc) | PES | APA de 0,8 mm | Résine TEVA dispersée |
| Dispositif DGT LSNN-AP | Nitrate dans l'eau douce | PES | Agarose de 0,8 mm | Résine styrène SIR-100-HP (absorbant à base de divinylbenzène avec groupes fonctionnels amine) |
| Dispositif DGT LSNH-NP | Sulfure | PES | APA de 0,8 mm | Iodure d'argent |
| Dispositif DGT LSNC-AP pour les antibiotiques et les drogues illicites | Une gamme de composés polaires, y compris les antibiotiques et certaines drogues illicites | PES | Agarose de 0,8 mm | Résine de XAD-18 |
| Dispositif DGT LSND-AP pour produits pharmaceutiques autres que les antibiotiques | Une gamme de composés polaires, y compris les produits pharmaceutiques autres que les antibiotiques | PES | Agarose de 0,8 mm | HLB (agents liants équilibrés hydrophiles-lipophiles) |
| Dispositif DGT LSNR-AT | Bisphénols | Polytetrafluoroéthane (PTFE) | Agarose de 0,8 mm | Charbon actif |
| Dispositif DGT LSND-AN | Produits ménagers et de soins personnels | Polycarbonate de nucléopores | Agarose de 0,8 mm | HLB |
| Dispositif DGT LSND-AG | Pesticides et herbicides | Polypropylène hydrophyle (GHP) | Agarose de 0,8 mm | HLB |

Source : Compilé par les auteurs sur la base des informations fournies par www.dgtresearch.com

3. Méthodologie DGT

3.1. Échantillonneurs passifs DGT

Principe

Les métaux présents dans l'eau peuvent être « dissous » (sous forme « libre »; complexés à des ligands minéraux, organiques, macromolécules, etc.) ou particuliers ($< 0,45 \mu\text{m}$: fraction définie opérationnellement).

Le principe de base des DGT repose sur le fait que, une fois que les dispositifs sont immergés, les complexes métalliques en solution peuvent diffuser dans la couche de gel du DGT. Les formes « complexées », qui se dissocient lors de leur migration dans le gel diffusif, seront fixés irréversiblement sur la résine. Ces complexes « labiles » sont potentiellement disponibles pour le biote^{14,15}.

Type sélectionné

L'échantillonneur passif sélectionné dans le projet MONITOOL^{1,16,17} et présenté dans le présent guide est le dispositif DGT LSNM-NP pour les métaux traces cationiques dans les eaux, constitué d'une base DGT standard en plastique avec (Image 3) :

- Gel diffusif : polyacrylamide réticulé à l'agarose (APA) de 0,8 mm (APA)
- Membrane filtrante : polyethersulfone (PES) de 0,45 μm
- Résine : Chelex-100

18 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

Ces dispositifs DGT sont fournis par DGT® Research Ltd (Lancaster, Royaume-Uni) à l'adresse suivante :

<https://www.dgtresearch.com/product/lsnm-loaded-dgt-device-for-metals-a-in-solution/>

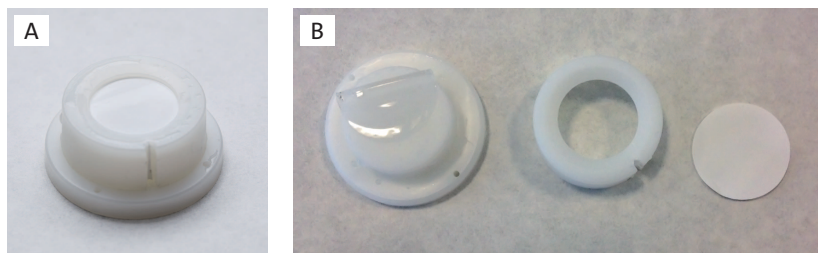


Image 3. (A) DGT « prêt à l'emploi » et (B) DGT démonté montrant ses différents composants. Source : projet MONITOOL

Ce dispositif peut être utilisé pour mesurer jusqu'à une trentaine de métaux. La Figure 1 montre les métaux mesurés dans le cadre du projet MONITOOL :

Figure 1. (A) Métaux prioritaires de la DCE et (B) Autres métaux mesurés par les DGT dans le projet MONITOOL

| A Métaux prioritaires | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | |
| Na | Mg | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | |
| Fr | Ra | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Nh | Fl | Mc | Lv | Ts | Og | |
| | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | |
| | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | |

| B Autres métaux | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | |
| Na | Mg | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | |
| Fr | Ra | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Nh | Fl | Mc | Lv | Ts | Og | |
| | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | |
| | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | |

Figure 1. (A) Métaux prioritaires de la DCE et (B) Autres métaux mesurés par les DGT dans le projet MONITOOL

Stockage des DGT au laboratoire

Les DGT sont fournis dans des sacs en plastique propres et scellés contenant quelques gouttes de NaNO_3 0,01M (ou NaCl 0,01M) pour éviter que les résines sèchent.

Afin de prévenir la contamination des DGT, le contact direct avec ceux-ci doit être minimisé :

- Toujours porter des gants non poudrés, de préférence non colorés, lors de la manipulation des DGT afin d'éviter toute contamination.
- Conserver les DGT dans des conditions réfrigérées (4 °C), en évitant la congélation, car le rendement peut être affecté.
- Vérifier les DGT environ une fois par semaine pour s'assurer que les conditions humides à l'intérieur des sacs sont maintenues. Si nécessaire, ajouter quelques gouttes de solution NaNO_3 0,01M (ou NaCl 0,01M), qualité « métaux trace ».

Nombre de DGT nécessaire

Pour une campagne d'échantillonnage sur différentes stations, nous recommandons :

- 3 DGT par site.
- 3 DGT « blancs laboratoire » par batch (le nombre sera fonction de la fréquence et de l'intervalle de traitement de l'ensemble des DGT d'une campagne).
- 3 DGT « blancs terrain » par site (le nombre sera fonction du type et de la durée de la campagne). Ces blancs seront réalisés sur le (les) site(s) qui présentent les plus grands risques de contamination (du fait de l'environnement et/ou de la durée des opérations de mise à l'eau et récupération).

20 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

REMARQUE :

- **Les DGT « blancs laboratoire »** sont des dispositifs DGT non exposés. Un minimum de trois DGT « blancs laboratoire » est recommandé pour la détection de valeurs anormales (telles que la contamination des métaux résultant du processus de fabrication). Ils sont uniquement exposés lors des opérations de laboratoire (ouverture, récupération des résines, élution), en même temps et dans les mêmes conditions que les DGT issus du terrain.
- **Les DGT « blancs terrain »** sont réalisés pour identifier la contamination potentielle qui pourrait affecter les dispositifs DGT lors des opérations de terrain. Les « blancs terrain » sont exposés dans les mêmes conditions que les DGT qui seront immergés (mais ils ne seront pas immergés) :
 - lors de toutes les opérations de laboratoire (avant immersion et après récupération) et de terrain (lors de l'immersion et lors de la récupération).
 - ils seront soumis au même mode de conditionnement (montage sur support d'exposition), de stockage et de transport.

3.2. Réactifs et matériel nécessaire

Réactifs

- Acide nitrique (HNO_3), 69 %, de qualité ultra-pure
- Eau « ultra-pure » type 1 ou meilleure (résistivité de 18 M Ω .cm)

Matériel

- Gants non poudrés (de préférence non colorés)
- Supports pour DGT (*) : fournis par DGT® Research Ltd (Lancaster, Royaume-Uni) à : <https://www.dgtresearch.com/product/ds6-holder-for-up-to-6-solution-dgt-devices/>
- Attaches (collier de serrage plastique) (*), non colorées
- Sacs en plastique (*)

- Filets (*), non colorés ou blancs (optionnel)
- Pinces en plastique (*), blanches si possible
- Tubes pour micro-centrifugeuse (*), en plastique, 1,5 et 5 ml (ils serviront pour l'élution des résines)
- Embouts de pipette (*), 100 µl, 1 ml et 5 ml
- Ligne de mouillage (bout, lest, etc.)
- Glacière
- Blocs réfrigérants
- Tournevis en plastique (ou tournevis en métal recouvert avec du plastique ou un gant)

REMARQUE : Le matériel avec (*) doit être nettoyé comme suit :

- Lavage en machine de laboratoire avec détergent approprié puis rinçage à l'eau désionisée.
- Trempage (au minimum plusieurs heures) dans un bain de HNO₃ à 10% (v/v) (HNO₃ de qualité analytique (69%) + eau « ultra pure »).
- Rinçage à l'eau « ultra pure », séchage et stockage dans des sacs en plastique ayant subi le même nettoyage.
- Les sacs seront fermés jusqu'à leur utilisation.

Équipement

- Hotte à flux laminaire, pression positive
- Pipettes automatiques à volume variable : 100 µl, 1 ml et 5 ml
- Appareil de mesure de la température de l'eau

3.3. Emplacement du site de déploiement

Le choix de l'emplacement pour le déploiement des DGT est basé sur les exigences suivantes :

- Problématique scientifique et/ou environnementale (étude d'impact, surveillance, etc.).

22 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

- Accès restreint et/ou endroit discret pour les personnes, les nageurs, etc.
- Possibilité de fixer le système.
- Une profondeur minimale de 2 mètres, pour les mers à marée, sinon il faut s'assurer que les dispositifs soient immergés en permanence.
- Turbulence minimale du milieu (pas d'eau stagnante) et éviter une exposition directe à de trop forts courants.
- Éloigner le mouillage autant que possible de toute structure métallique.
- Possibilité de travailler sur terre, en bateau et/ou avec un plongeur.
- Dans le cas des ports, cibler un emplacement sans risque d'enchevêtrement du dispositif avec les bateaux à moteur qui peuvent circuler près des DGT exposés.

3.4. Mise en œuvre des DGT

Instructions générales de manipulation des DGT

Pour éviter les contaminations :

- Le contact direct avec les dispositifs DGT doit être éliminé.
- Toujours porter des gants non poudrés, de préférence non colorés, lors de la manipulation des DGT.
- Des procédures de manipulation « propres » (compatibles analyse « métaux traces ») doivent être adoptées lors de la préparation, du déploiement, de la récupération et du traitement au laboratoire.
- Ne pas ouvrir ou retirer les DGT du sac en plastique fermé avant l'assemblage ou le déploiement (minutes).
- Ne pas toucher ou laisser quoi que ce soit entrer en contact avec la membrane filtrante blanche à la face du DGT.

Ensemble support-DGT

Avant déploiement, les dispositifs DGT sont assemblés au laboratoire, dans un environnement propre (Image 4), de préférence sous une hotte à flux laminaire ou, alternativement, dans d'un sac en plastique propre pour éviter la contamination par l'air.

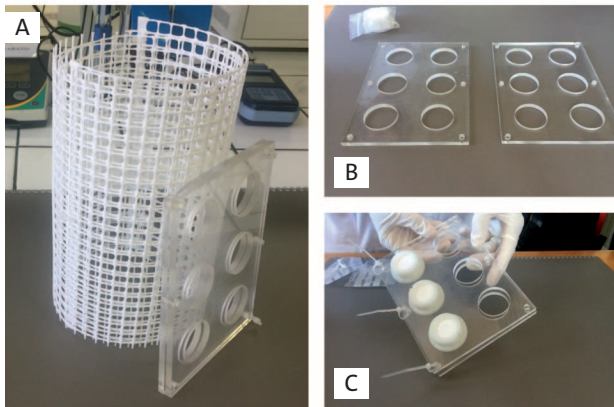


Image 4. Dispositif pour le déploiement des DGT : (A) support et filet pour DGT; (B) photographie détaillée du support des DGT; (C) placement des DGT dans le support (Source : UNICA)

Lors de l'assemblage des DGT au support au laboratoire (1 support-DGT par site d'échantillonnage) :

- Ouvrir le sachet individuel et exposer le DGT « blanc terrain » sur une surface propre pendant la durée d'assemblage d'un support-DGT qui sera exposé (c.-à-d. exposé simultanément pendant la manipulation des DGT avant leur déploiement).
- Tous les DGT à exposer doivent être montés sur leur support au laboratoire, conserver tous les sachets en plastique individuels, ils seront réutilisés pour stocker les DGT après exposition suite à leur récupération.

24 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

- L'ensemble (DGT sur leur support) doit être mis dans un double sac plastique propre fermé et conservé au réfrigérateur avant le déploiement.
- Puis, remettre le DGT « blanc terrain » dans son sachet plastique d'origine et le conserver au réfrigérateur.

REMARQUE : Comme il a été mentionné précédemment, les DGT « blancs terrain » sont exposés également (mais non immergés) sur le terrain lors des étapes de déploiement et de récupération des DGT ainsi qu'au laboratoire pendant le démontage des DGT de leur support.

Selon le site d'échantillonnage considéré, il peut être recommandé de couvrir le support avec un filet (filet blanc et attaches (collier de serrage plastique) nécessaires) avant le déploiement, afin de prévenir les dommages et de protéger les dispositifs DGT contre les impacts (liés à l'hydrodynamique) et la dégradation accélérée par les poissons et autres organismes dans la zone de déploiement.

L'assemblage des filets doit être effectué également au laboratoire.

Transport vers le site de déploiement

Les doubles sacs plastique contenant les DGT (DGT, support et filet) et les DGT « blancs terrain » doivent être fermés et transportés sur le terrain dans une glacière propre ou une boîte en polystyrène avec des blocs réfrigérants (Image 5).

Structure de déploiement (mouillage)

Le système de déploiement le plus simple consiste à utiliser des amarres, des bouées ou d'autres structures fixes (Figure 2, B), où l'ensemble du support DGT est attaché avec un bout lesté. Une autre option consiste à placer le support DGT entre un poids reposant sur le fond et une bouée afin de maintenir les DGT à la hauteur désirée (Figure 2, A).



Image 5. Ensemble DGT placés dans un double sac et stockés avec le reste du matériel nécessaire dans une glacière avec blocs réfrigérants (Source : ITC)

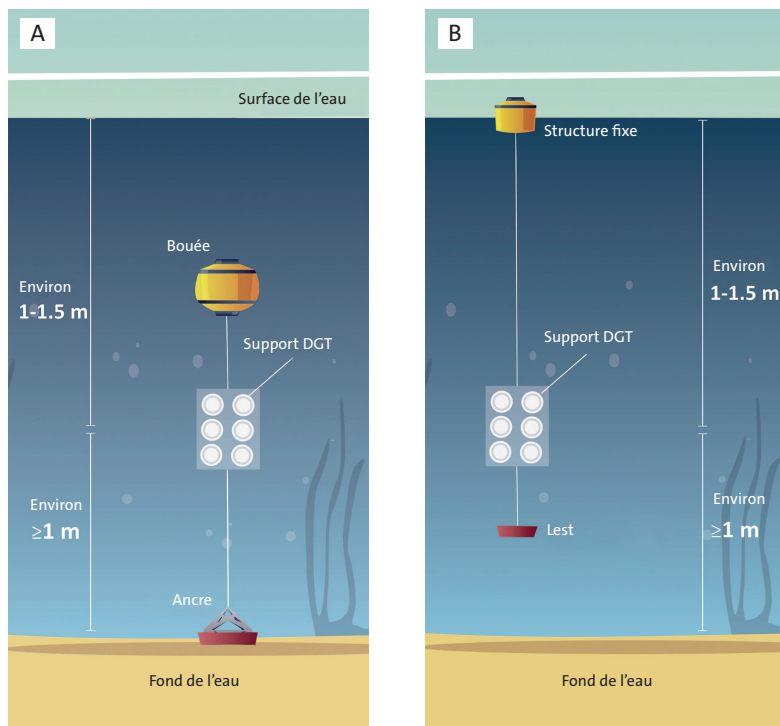


Figure 2. Possibilités de mouillages pour le déploiement des DGT : (A) en « pleine eau » (en fonction des sites et des possibilités logistiques, la bouée peut être en surface ou sous la surface) et (B) fixé à une structure existante (quai, ponton, balise, etc.) (Source : ITC)

26 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

- En cas de déploiement à partir d'un bateau, toute la préparation doit être faite avec le moteur éteint.
- S'assurer que les DGT sont complètement immergés pendant la période de déploiement, par conséquent :
 - Déployer les DGT idéalement à une profondeur de 1 à 1,5 m sous la surface et au moins 1 m au-dessus du fond.
 - Dans les zones peu profondes (profondeur < 1 m), s'assurer que les DGT sont complètement immergés et au moins 0,3-0,5 m au-dessus du fond.

Toutefois, il faut tenir compte des caractéristiques du site d'échantillonnage pour choisir la profondeur d'échantillonnage et le mode de mouillage les plus appropriés (p. ex., dans les ports, le choix d'une plus grande profondeur pourrait garantir une réduction de la variabilité potentiellement élevée associée à la navigation).

Dans l'Image 6, des exemples réels d'utilisation des supports-DGT pendant le projet MONITOOL sont présentés.

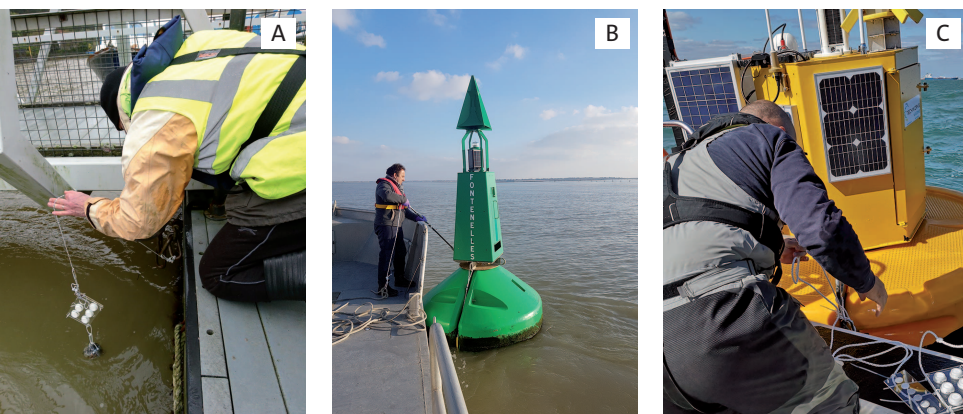


Image 6. DGT deployment structures used in MONITOOL: (A) Fal Estuary, UK Structures de déploiement des DGT utilisés dans MONITOOL : (A) Fal Estuary, Royaume-Uni (Source : CEFAS); (B) Fontelles, France (Source : IFREMER); (C) Dublin Bay, Irlande (Source : DCU)

Durée d'échantillonnage

Une durée de déploiement comprise entre 3 et 21 jours est généralement appropriée, bien que la durée de déploiement optimale dépende de divers facteurs :

- D'une part, des périodes de déploiement plus longues permettent une concentration plus élevée de métaux dans la Chelex-100, ce qui baisse les limites de détection. De plus, comme il s'agit d'un échantillonnage moyen pondéré dans le temps, il est plus représentatif de la situation réelle puisqu'il intègre les fluctuations des contaminants survenant pendant le déploiement.
- D'autre part, de longues périodes de déploiement peuvent entraîner des problèmes d'encrassement (*fouling*) (Image 7) et/ou atteindre la capacité de concentration maximale des dispositifs DGT (environ 0,5 mg de métaux¹⁸).

Le protocole utilisé lors des campagnes d'échantillonnage MONITOOL a fixé le temps de déploiement des DGT à quatre jours (c.-à-d. 4 x 24 h).

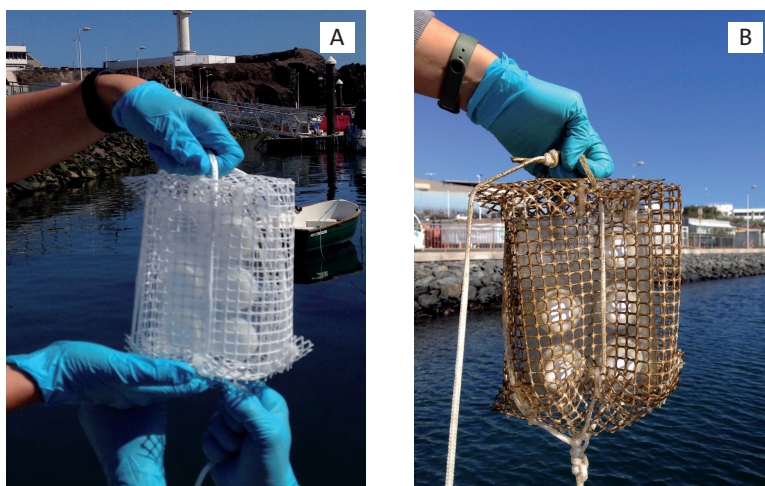


Image 7. Apparition du biofouling sur assemblage DGT à Taliarte (Grande Canarie) : (A) avant le déploiement et (B) après 7 jours d'exposition (Source : ITC)

REMARQUE : Si les concentrations de métaux sont très faibles, comme dans un environnement marin « océanique », et qu'il n'y a aucune indication de croissance de biofilm à la surface des dispositifs, des temps de déploiement plus longs peuvent être appropriés.

3.5. Déploiement des DGT

Les DGT doivent être déployés conformément aux instructions suivantes :

- Manipuler avec des gants non poudrés (de préférence non colorés), exposer le DGT « blanc terrain » sur une surface propre (Image 8) jusqu'à ce que les DGT soient immergés dans l'eau.
- Retirer les supports DGT de leur double sac plastique et fixer le support-DGT (avec ou sans filet) sur la structure désignée.
- Immerger les dispositifs DGT le plus rapidement possible.
- Noter avec précision le jour et l'heure de déploiement à la minute près.
- Remettre le DGT « blanc terrain » rapidement dans son sachet d'origine et son sac plastique et dans la glacière. Les « blancs terrain » seront conservés au réfrigérateur du laboratoire jusqu'au jour de la récupération des DGT exposés.
- Conserver le double sac plastique d'origine (clairement étiqueté et scellé), il sera utilisé pour stocker le support DGT lors de l'étape de récupération.
- Noter la profondeur de déploiement et la température de l'eau.
- Si la variation de température pendant la période de déploiement est de 2 °C, une moyenne (ou température de début et de fin) suffira. Si la variation est plus grande, idéalement, la température moyenne devrait être obtenue à partir d'un enregistrement intégré des températures (p. ex., enregistreur de données).

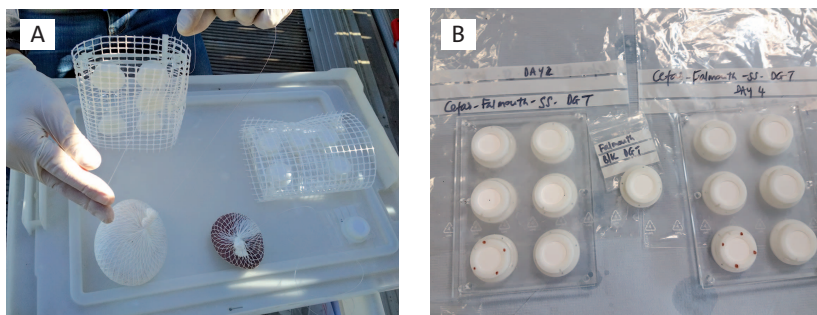


Image 8. (A) Attache du support DGT à l'emplacement Tagus (Source : IPMA) et (B) Exposition du DGT « blanc terrain » (Source : CEFAS)

3.6. Paramètres physico-chimiques *in situ*

En plus de la température, d'autres paramètres physico-chimiques de l'eau *in situ* peuvent être enregistrés à la profondeur d'immersion des DGT, une sonde multiparamétrique correctement étalonnée doit alors être utilisée (Image 9). Les paramètres physico-chimiques habituels à mesurer sont la profondeur (m), la température ($^{\circ}\text{C}$), la salinité, la conductivité spécifique (mS/cm), l'oxygène dissous et la saturation d'oxygène (mg/L et %, respectivement) et le pH.

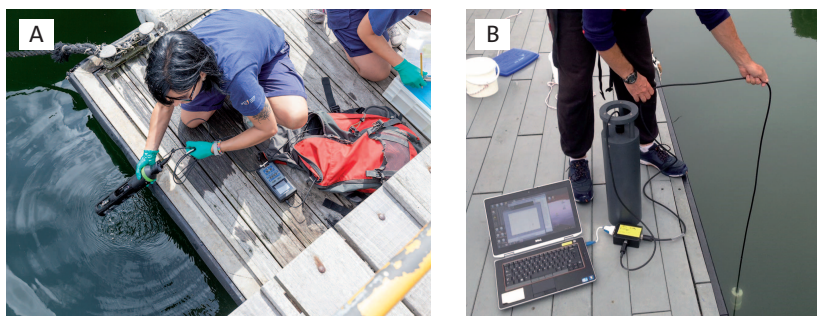


Image 9. Enregistrement des paramètres de l'eau avec une sonde multiparamétrique (Source : (A) AZTI; (B) CEFAS)

REMARQUE : Si un échantillonnage ponctuel d'eau est également nécessaire pour la détermination d'autres paramètres physico-chimiques (MES, COD, turbidité, etc.), il devrait être effectué préalablement, avant le déploiement/récupération des DGT et avant la mesure in situ des paramètres physico-chimiques :

Échantillonnage ponctuel d'eau → DGT (déploiement / récupération) → Mesures *in situ*

3.7. Récupération et transport des DGT

Une fois le temps de déploiement écoulé, la récupération et le transport des DGT (Image 10) doivent être effectués conformément aux instructions suivantes.

Si une embarcation est utilisée pour les opérations de récupération, le moteur doit être éteint pendant toute la phase de récupération.

Toutes ces manipulations seront réalisées en portant des gants non-poudrés (de préférence non colorés) :

- Exposer le DGT « blanc terrain » (précédemment exposé pendant l'assemblage au laboratoire et le déploiement des DGT in situ) sur une surface propre pendant toute la durée du processus de récupération.
- Retirer le support-DGT du mouillage, en prenant soin de ne pas toucher la membrane filtrante des DGT.
- Notez le jour et l'heure de récupération à la minute près.
- Rincer le support-DGT immédiatement après la récupération avec de l'eau du site par immersion directe des dispositifs (par exemple, du bateau, du quai, etc.) et en le remuant sous l'eau à plusieurs reprises. Sinon, rincer le support-DGT et les unités DGT avec un jet d'eau « ultra pure » (en utilisant une pissette conditionnée « métaux traces »).
- Secouer le support DGT hors de l'eau pour éliminer l'eau en excès (ne pas sécher).

- Placer le support-DGT (contenant les DGT exposés) dans son double sac plastique d'origine et fermer avec un minimum d'espace d'air. Étiqueter le sac indiquant le lieu d'échantillonnage.
- Puis remettre rapidement le DGT « blanc terrain » dans le sac d'origine (sachet + sac plastique).
- Noter la température de l'eau au moment de la récupération.
- Stocker le DGT « blanc terrain » et l'ensemble des DGT dans les sacs correspondants dans une glacière avec des blocs réfrigérants pour le transport au laboratoire.

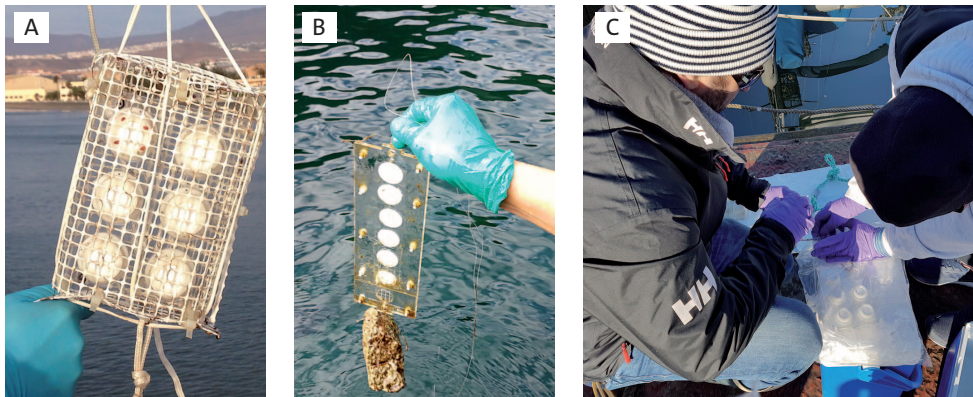


Image 10. Récupération des DGT : (A) à Gando (Grande Canarie, Espagne) (Source : ITC); (B) à « Museo » Pasaia (Guipúzcoa, Espagne) (Source, AZTI); (C) Double sac plastique avec l'ensemble DGT et DGT « blanc terrain » à Saint-Nazaire (France) (Source : IFREMER)

3.8. Démontage des DGT et récupération des résines

REMARQUE : Si on ne peut pas récupérer les résines « rapidement » (aussi tôt), on stocke les DGT sur support dans des sacs au réfrigérateur du laboratoire (4 °C) en attendant.

Toutes ces opérations sont décrites sur le site www.dgtresearch.com¹⁵.

32 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

Des gants non poudrés et de préférence non colorés doivent être portés pendant toute cette étape.

La procédure doit être réalisée au laboratoire (Image 11), sous hotte à flux laminaire propre et à pression positive ou, à défaut, à l'intérieur d'un sac plastique propre assez grand pour éviter toute contamination par l'air.

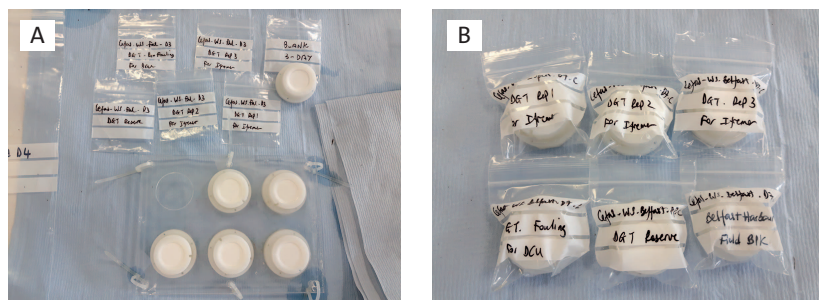


Image 11. Exposition du DGT « blanc terrain » et DGT exposés au laboratoire; (B) DGT exposés dans leur sachet plastique étiquetés individuellement (Source : CEFAS)

Par site, de la plus faible à la plus forte contamination prévue :

- Exposer le DGT « blanc terrain » (précédemment exposé lors des étapes d'assemblage, de déploiement et de récupération des DGT) sur une surface propre pendant toute la durée du démontage du support-DGT.
- Retirer les dispositifs DGT de leur support.
- Pour récupérer la résine des DGTs (déployés, « blancs terrain » et, finalement, « blancs laboratoire »), insérez un tournevis en plastique (ou un tournevis en métal recouvert avec du plastique ou un gant) dans la rainure de la capsule bouchon et tournez. Le capuchon se rompt au point faible (Image 12, A).

REMARQUE : Dans le cas où la capsule bouchon en plastique du DGT est trop difficile à casser, utilisez une pince propre pour briser la membrane filtrante blanche et extraire les gels directement et récupérer la résine du fond.

- Retirer la capsule ouverte, puis retirer le filtre et le gel de diffusion pour révéler la couche de résine inférieure. De façon alternative, retourner l'ensemble complet et ne prendre que la mince couche de Chelex-100 qui est ensuite positionnée en haut (Image 12, B).
- Placer la résine, à l'aide des pinces, dans un tube d'élution propre et ajouter 1 ml de solution HNO_3 1M (Image 12, C).

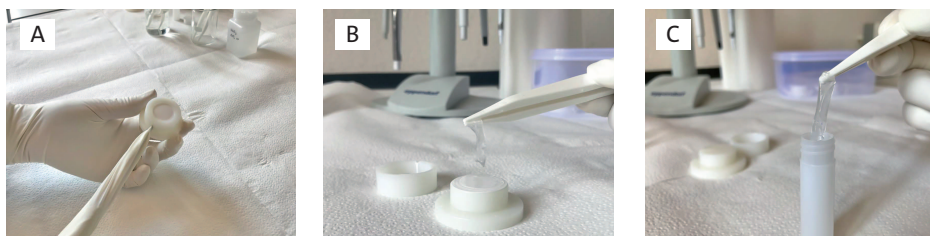


Image 12. (A) Ouverture du DGT; (B) Prendre le Chelex-100; (C) Chelex-100 placé dans un tube d'élution (Source : UNICA)

- S'assurer que la résine est complètement immergée dans la solution HNO_3 . Laisser au moins 24 heures à température ambiante.

REMARQUE : Pour les analyses urgentes, éluer la résine pendant au moins 2 heures sur un agitateur.

- Une fois le temps écoulé, pipeter une partie aliquote du tube contenant la Chelex-100 dans un nouveau tube propre et le diluer le moins possible avec de l'eau ultra-pure.

REMARQUE (en fonction de l'ICPMS) :

- Dilution 10 fois pour les eaux salées (le sel dans la résine peut avoir un effet de matrice sur l'ICP-MS) et dilution 5 fois pour l'eau douce.
- Pour éviter que des morceaux de gel cassé ou de la résine entrent dans la solution diluée, pipeter à partir du haut du tube à échantillon.

34 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

- Stocker les éluats au réfrigérateur (4 °C) jusqu'à l'analyse des métaux-traces par la meilleure technique d'analyse disponible.

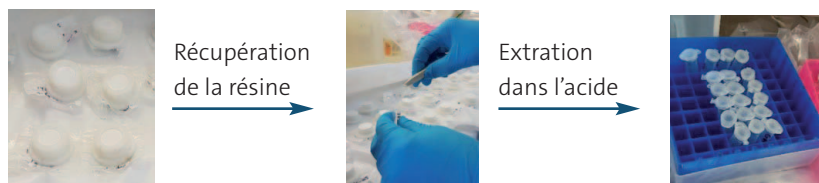


Image 13. Récupération de la résine et de l'élution avant analyse (Source : IFREMER)

3.9. Analyse de la concentration en métaux traces dans les éluats de DGT (généralités)

Les méthodes analytiques couramment utilisées pour l'analyse des métaux traces comprennent la spectroscopie d'absorption atomique four graphite (GF-AAS), la spectroscopie par émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS).

L'analyse des métaux traces dans les éluats DGT nécessite un équipement analytique très sensible. En outre, il doit permettre l'utilisation d'un volume d'éluat aussi faible que possible pour tirer parti de la concentration des métaux par la résine Chelex-100, en optimisant le facteur de concentration de la technique DGT et en atteignant les limites de quantification (LQ) les plus basses.

En raison de tout ce qui précède, l'analyse des éluats de DGT par ICP-MS est la méthode recommandée.

Quelle que soit la technique d'analyse utilisée, tous les réactifs, étalons, échantillons et blanc terrain sont préparés avec des acides supra-pur et des flacons de LDPE (polyéthylène à faible densité) ou de téflon nettoyés de façon appropriée.

Une courbe d'étalonnage multipoints, variant avec l'occurrence naturelle de chaque métal, est utilisée pour la quantification. Les solu-

tions étalons doivent être préparées à l'aide de solutions mères pour les déterminations ICP-MS diluées en conséquence dans de l'eau ultra-pure avec HNO_3 2 % (v/v).

La précision et l'exactitude des procédures analytiques sont contrôlées par l'analyse répétée d'éléments déterminés dans des matériaux de référence certifiés. Chaque lot d'échantillons (10 à 20 échantillons, selon le nombre total) devrait comprendre un blanc, un matériau de référence certifié et une solution de contrôle de la qualité (CQ). Les deux derniers consistent en des solutions acides contenant les éléments cibles à quantifier.

Lors de l'utilisation de la technique ICP-MS, les isotopes utilisés pour la quantification sont soumis à des interférences isobariques et polyatomiques minimales (^{111}Cd , ^{208}Pb , ^{60}Ni , ^{27}Al , ^{52}Cr , ^{59}Co , ^{65}Cu , ^{56}Fe , ^{55}Mn et ^{66}Zn). L'isotope ^{115}In est régulièrement utilisé comme standard interne en ligne. La solution est préparée avec de l'eau ultra-pure et du HNO_3 supra-pur (2% v/v).

Les métaux présents dans tous les éluats dilués de DGT peuvent alors être mesurés, y compris ceux correspondant aux DGT « blancs laboratoire » et DGT « blancs terrain » pour assurer des résultats de méthode précis (Image 14).

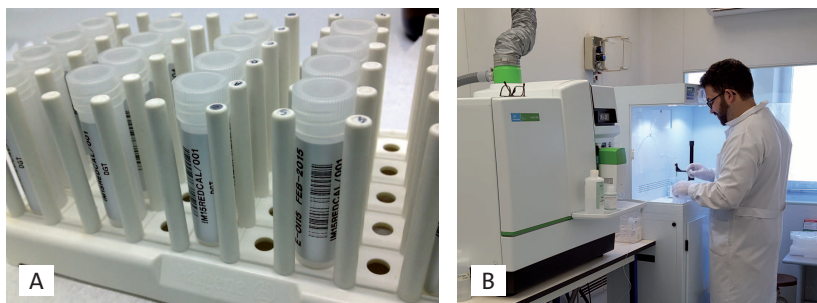


Image 14. (A) Éluats de DGT prêts pour l'analyse (Source : AZTI) et (B) ICP-MS pour l'analyse des métaux des éluats des DGT (Source : IPMA)

3.10. Calcul de la concentration mesurée par DGT

Les calculs se font en deux étapes :

- I. Calculer la masse de métal (M), en g, accumulée dans la résine à l'aide de l'équation suivante :

$$M = C_e * (V_{\text{HNO}_3} + V_{\text{gel}}) / f_e$$

où :

- C_e est la concentration de métaux, en g/L, dans la solution d'élu-tion en HNO_3 1 M
- V_{HNO_3} est le volume de HNO_3 ajouté à la résine
- V_{gel} est le volume du gel de résine (généralement 0,15 ml)
- f_e est le facteur d'élu-tion de chaque métal (généralement 0,8)

- II. Calculer la concentration de métal dans l'eau, en g/L, mesurée par le dispositif DGT (C_{DGT}), à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{\text{DGT}} = (M * \Delta g) / (D * t * A)$$

où :

- Δg est l'épaisseur, en cm, du gel diffusif (Image 15; 0,078 cm) plus l'épaisseur de la membrane filtrante (0,014 cm)
- D est le coefficient de diffusion du métal dans le gel (voir le Tableau 2 pour le gel à pores ouverts)
- t est le temps de déploiement (en secondes)
- A est la surface d'exposition, 3,14 cm² (Image 15)

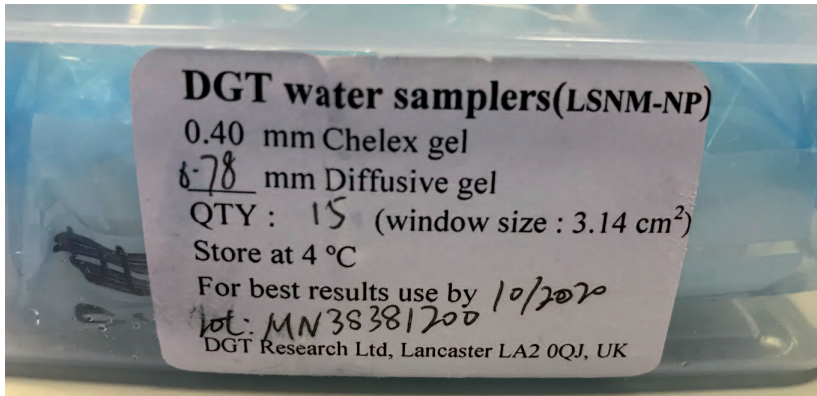


Image 15. Étiquette DGT avec leurs spécificités (Source : ITC)

Table 2. Coefficients de diffusion des ions métalliques dans le gel DGT (pores ouverts) à différentes températures de 1 à 35 °C (Unité de D : E-6 cm²/s)

| °C | Ag | Al | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | 6,58 | 2,22 | 2,84 | 2,77 | 2,36 | 2,91 | 2,85 | 2,73 | 2,69 | 3,75 | 2,84 |
| 2 | 6,83 | 2,30 | 2,95 | 2,88 | 2,45 | 3,02 | 2,96 | 2,83 | 2,80 | 2,89 | 2,94 |
| 3 | 7,09 | 2,39 | 3,06 | 2,99 | 2,54 | 3,13 | 3,07 | 2,94 | 2,90 | 4,04 | 3,05 |
| 4 | 7,35 | 2,48 | 3,18 | 3,10 | 2,63 | 3,25 | 3,18 | 3,05 | 3,01 | 4,19 | 3,17 |
| 5 | 7,62 | 2,57 | 3,29 | 3,21 | 2,73 | 3,36 | 3,30 | 3,16 | 3,12 | 4,34 | 3,28 |
| 6 | 7,89 | 2,66 | 3,41 | 3,32 | 2,82 | 3,48 | 3,42 | 3,27 | 3,23 | 4,49 | 3,40 |
| 7 | 8,17 | 2,75 | 3,53 | 3,44 | 2,92 | 3,61 | 3,54 | 3,39 | 3,34 | 4,65 | 3,52 |
| 8 | 8,45 | 2,85 | 3,65 | 3,56 | 3,02 | 3,73 | 3,66 | 3,50 | 3,46 | 4,81 | 3,64 |
| 9 | 8,74 | 2,94 | 3,78 | 3,68 | 3,13 | 3,86 | 3,79 | 3,62 | 3,58 | 4,98 | 3,77 |
| 10 | 9,04 | 3,04 | 3,90 | 3,80 | 3,23 | 3,99 | 3,91 | 3,74 | 3,70 | 5,14 | 3,89 |
| 11 | 9,34 | 3,14 | 4,03 | 3,93 | 3,34 | 4,12 | 4,04 | 3,87 | 3,82 | 5,31 | 4,02 |
| 12 | 9,64 | 3,25 | 4,16 | 4,06 | 3,45 | 4,26 | 4,18 | 4,00 | 3,94 | 5,49 | 4,15 |
| 13 | 9,95 | 3,35 | 4,30 | 4,19 | 3,56 | 4,39 | 4,31 | 4,12 | 4,07 | 5,67 | 4,29 |
| 14 | 10,27 | 3,46 | 4,43 | 4,32 | 3,67 | 4,53 | 4,45 | 4,26 | 4,20 | 5,85 | 4,42 |
| 15 | 10,59 | 3,57 | 4,57 | 4,46 | 3,79 | 4,68 | 4,59 | 4,39 | 4,33 | 6,03 | 4,56 |

38 Guide des bonnes pratiques pour l'utilisation des DGTs

| | | | | | | | | | | | |
|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 16 | 10,92 | 3,68 | 4,72 | 4,60 | 3,91 | 4,82 | 4,73 | 4,52 | 4,47 | 6,21 | 4,70 |
| 17 | 11,25 | 3,79 | 4,86 | 4,74 | 4,03 | 4,97 | 4,87 | 4,66 | 4,60 | 6,40 | 4,85 |
| 18 | 11,59 | 3,90 | 5,01 | 4,88 | 4,15 | 5,12 | 5,02 | 4,80 | 4,74 | 6,60 | 4,99 |
| 19 | 11,93 | 4,02 | 5,15 | 5,02 | 4,27 | 5,27 | 5,17 | 4,95 | 4,88 | 6,79 | 5,14 |
| 20 | 12,28 | 4,14 | 5,30 | 5,17 | 4,39 | 5,42 | 5,32 | 5,09 | 5,02 | 6,99 | 5,29 |
| 21 | 12,64 | 4,26 | 5,46 | 5,32 | 4,52 | 5,58 | 5,47 | 5,24 | 5,17 | 7,19 | 5,44 |
| 22 | 13,00 | 4,38 | 5,61 | 5,47 | 4,65 | 5,74 | 5,63 | 5,39 | 5,32 | 7,40 | 5,60 |
| 23 | 13,36 | 4,50 | 5,77 | 5,63 | 4,78 | 5,90 | 5,79 | 5,54 | 5,47 | 7,61 | 5,76 |
| 24 | 13,73 | 4,62 | 5,93 | 5,78 | 4,91 | 6,06 | 5,95 | 5,69 | 5,62 | 7,82 | 5,92 |
| 25 | 14,11 | 4,75 | 6,09 | 5,94 | 5,05 | 6,23 | 6,11 | 5,85 | 5,77 | 8,03 | 6,08 |
| 26 | 14,49 | 4,88 | 6,26 | 6,10 | 5,19 | 6,40 | 6,28 | 6,01 | 5,93 | 8,25 | 6,24 |
| 27 | 14,88 | 5,01 | 6,43 | 6,27 | 5,32 | 6,57 | 6,45 | 6,17 | 6,09 | 8,47 | 6,41 |
| 28 | 15,27 | 5,14 | 6,60 | 6,43 | 5,47 | 6,74 | 6,62 | 6,33 | 6,25 | 8,69 | 6,58 |
| 29 | 15,67 | 5,28 | 6,77 | 6,60 | 5,61 | 6,92 | 6,79 | 6,50 | 6,41 | 8,92 | 6,75 |
| 30 | 16,08 | 5,41 | 6,94 | 6,77 | 5,75 | 7,10 | 6,96 | 6,66 | 6,58 | 9,15 | 6,92 |
| 31 | 16,49 | 5,55 | 7,12 | 6,94 | 5,90 | 7,28 | 7,14 | 6,83 | 6,74 | 9,39 | 7,10 |
| 32 | 16,90 | 5,69 | 7,30 | 7,12 | 6,05 | 7,49 | 7,32 | 7,00 | 6,91 | 9,62 | 7,28 |
| 33 | 17,32 | 5,83 | 7,48 | 7,29 | 6,20 | 7,65 | 7,50 | 7,18 | 7,09 | 9,86 | 7,46 |
| 34 | 17,75 | 5,98 | 7,67 | 7,47 | 6,35 | 7,84 | 7,69 | 7,36 | 7,26 | 10,10 | 7,64 |
| 35 | 18,18 | 6,12 | 7,85 | 7,66 | 6,51 | 8,03 | 7,87 | 7,53 | 7,44 | 10,35 | 7,83 |

Source: www.dgtresearch.com

3.11. Traitement des données

La « concentration de métal dans l'eau » générée par site (DGT en trois exemplaires) peut présenter des valeurs inhabituelles, appelées valeurs aberrantes. Comme première étape du traitement des données, il est recommandé de calculer un coefficient de variation et/ou de faire une présentation graphique des données (diagrammes de dispersion, diagrammes de boîtes, etc.) pour identifier les valeurs anormales potentielles.

Les résultats anormaux peuvent être le résultat d'une erreur lors de la collecte des données ou simplement une indication de la variance des données.

La Figure 3 montre l'organigramme du processus de traitement des données réalisé dans le cadre du projet MONITOOL pour identifier et écarter les valeurs aberrantes des triplicats DGT du traitement ultérieur de données. Des logiciels statistiques couramment utilisés peuvent être utilisés pour faciliter cette procédure.

Par la suite, le « traitement statistique » (statistiques descriptives ou inférentielles) associé à l'interprétation des résultats peut être appliqué à l'ensemble de données retenues (y compris tous les blancs DGT).

En ce qui concerne les résultats des blancs (DGT « blancs laboratoire » et DGT « blancs terrain »), il n'y a pas une façon unique de procéder. Ces blancs peuvent démontrer une grande variabilité des concentrations et à ce jour, il n'y a pas de consensus au sein de la communauté scientifique sur les échantillonneurs passifs pour savoir si ces corrections devraient être appliquées ou non.

Pour l'instant, l'approche la plus sûre, et celle appliquée dans MONITOOL, a été :

- Vérifier que les DGT « blancs laboratoire » sont largement (dix fois) inférieurs aux valeurs des DGT exposés sur le terrain (« blancs terrain »), et aucune correction de la quantité n'est effectuée dans les DGT exposés.
- Vérifier les DGT « blancs terrain » pour évaluer la contamination de l'atmosphère pendant l'assemblage, le transport et le déploiement/récupération de manière qualitative. Des niveaux élevés dans les DGT « blancs terrain », par exemple, peuvent indiquer la nécessité d'une révision de ces opérations.

Processus pour supprimer les valeurs aberrantes des résultats DGT

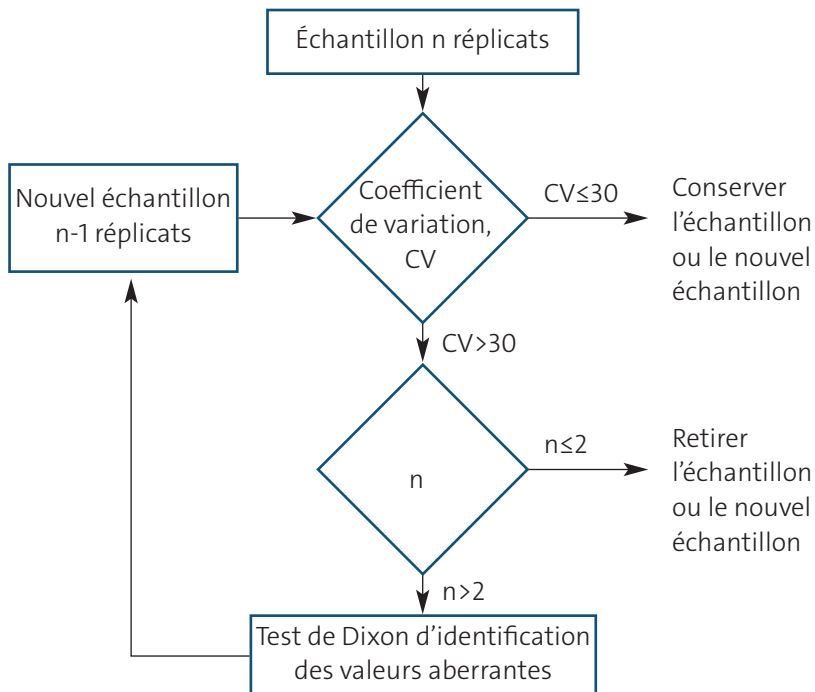


Figure 3. Résumé du processus de traitement des données (Source : IFREMER)

4. Information complémentaire

Des tutoriels de démonstration sont également disponibles sur les sites internet MONITOOL et IFREMER :

<https://www.monitoolproject.eu/multimedia/videos/how-to-use-dgt-passive-samplers-for-metals>

<https://ccem.ifremer.fr/Actualites/Echantillonneurs-passifs>

5. Projet MONITOOL : Nouveaux outils pour la surveillance de la qualité de l'eau

MONITOOL est un projet européen dont l'objectif est de fournir une base de données robuste des concentrations de métaux dissous et labiles dans les eaux de transition et côtières en vue d'adapter les normes de qualité environnementale existantes (NQE ; filtré 0,45 µm) aux dispositifs d'échantillonnage passif DGT (NQE-DGT) (*Diffusive Gradient in Thin-films*) permettant ainsi d'évaluer plus précisément l'état chimique des eaux dans le cadre de la DCE.

À cette fin, un programme de campagnes consistant à déployer simultanément des dispositifs d'échantillonnage passif et à prélever des échantillons ponctuels d'eau a été réalisé par huit partenaires, couvrant la région atlantique depuis les îles Canaries aux Highlands & Îles écossaises, ainsi que la zone méditerranéenne.

Un protocole d'échantillonnage a été élaboré pour définir une série de lignes directrices/méthodologies qui ont été suivies par tous les partenaires participants afin de garantir la comparabilité et la reproductibilité des données obtenues de chaque partenaire dans différentes régions¹.

Pour en savoir plus : <https://www.monitoolproject.eu/>

6. Références

- 1 Philippe Bersuder, Isabelle Amouroux, María Jesús Belzunce-Segarra, Thi Bolam, Miguel Caetano, Inês Carvalho, Margarida Correia dos Santos, Gary R. Fones, Jean-Louis Gonzalez, Stephane Guesdon, Joana Larreta, Barbara Marras, Brendan McHugh, Florence Menet-Nédélec, Iratxe Menchaca, Vanessa Millán Gabet, Natalia Montero, Martin Nolan, Fiona Regan, Craig D. Robinson, Nuno Rosa, Marta Rodrigo Sanz, José Germán Rodríguez, Marco Schintu, Blánaid White, Hao Zhang. Concurrent sampling of transitional and coastal waters by Diffusive Gradient in Thin-films (DGT) and spot sampling for trace metals analysis. *MethodX*. 2021, Vol. 8. p.:101462.
- 2 CIS, 2009. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC).
- 3 Allan, I.J., Vrana, B., Greenwood, R., Mills, G.A., Roig, B., González, C. (2006). A “toolbox” for biological and chemical monitoring requirements for the European Union’s Water Framework Directive. *Talanta* 69, 302-322. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.043>.
- 4 Brack, W. et al. (2017). Towards the review of the European Union Water Framework Directive: recommendations for more efficient assessment and management of chemical contamination in European surface water resources. *Science of the Total Environment*, 576, 720-737. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.104>.
- 5 Fernández-Gómez, C., Hintelmann, H., Díez, S. (2012). Passive Sampling for Inorganic Contaminants in Water, in: Pawliszyn, J. (Ed.), *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*. Academic Press, Oxford, pp. 281-296.
- 6 Davison, W., Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546-548. <https://doi.org/10.1038/367546a0>.
- 7 Menegário, A.A., Yabuki, L.N.M., Luko, K.S., Williams, P.N., Blackburn, D.M. (2017). 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. *Analytica Chimica Acta* 983, 54-66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.041>.
- 8 Dabrin, A., Ghestem, J.P., Uher, E., Gonzalez, J.L., Allan, I.J., Schintu, M., Montero, N., Balaam, J., Peinerud, E., Miège, C., Coquery, M. (2016). Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environmental Pollution* 208, 299-308. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.049>.
- 9 Gao, L., Gao, B., Xu, D., Liu, L. (2020). DGT: A promising technology for in-situ measurement of metal speciation in the environment. *Science of The Total Environment* 715, 136810. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136810>.

- 10 Koppel, D. J., Adams, M. S., King, C. K., & Jolley, D. F. (2019). Diffusive gradients in thin films can predict the toxicity of metal mixtures to two microalgae: validation for environmental monitoring in antarctic marine conditions. *Environmental toxicology and chemistry*, 38(6), 1323-1333. <https://doi.org/10.1002/etc.4399>.
- 11 Strivens, J., Hayman, N., Johnston, R., Rosen, G. (2019). Effects of Dissolved Organic Carbon on Copper Toxicity to Embryos of *Mytilus galloprovincialis* as Measured by Diffusive Gradient in Thin Films. *Environmental Toxicology and Chemistry* 38, <https://doi.org/10.1002/etc.4404>.
- 12 ISO (2011) Water quality - sampling - part 23: Guidance on passive sampling in surface waters. International Organization for Standardization, Geneva, ISO 5667-23:2011(E).
- 13 Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy (Official Journal of the European Union, 24.8.2013, L 226/1).
- 14 ME01 : Métaux – DGT – Eaux douces, marines et usées. AQUAREF. Application de la DGT pour la quantification de métaux dissous labiles dans l'eau. <https://www.aquaref.fr/system/files/Fiche%20ME1%20-%20Echantillonneurs%20passifs%20DGT%20M%C3%A9taux.pdf>.
- 15 Guides to Using DGT Passive Samplers. DGT Research Ltd. Available on-line at: <https://www.dgtresearch.com/guides-to-using-dgt/>.
- 16 Miguel Caetano, Margarida M. Correia dos Santos, Nuno Rosa, Inês Carvalho, José Germán Rodríguez, María Jesús Belzunce-Segarra, Iratxe Menchaca, Joana Larreta, Marta Rodrigo Sanz, Vanessa Millán-Gabet, Jean-Louis Gonzalez, Isabelle Amouroux, Stephane Guesdon, Florence Menet-Nédélec, Blánaid White, Fiona Regan, Martin Nolan, Brendan McHugh, Philippe Bersuder, Thi Bolam, Craig D. Robinson, Gary R. Fones, Hao Zhang, Marco Schintu, Natalia Montero, Barbara Marras, Metals concentrations in transitional and coastal waters by ICPMS and voltammetry analysis of spot samples and passive samplers (DGT), *Marine Pollution Bulletin*, Volume 179, 2022, 113715.
- 17 Rodríguez J.G, Amouroux I, Belzunce-Segarra M.J, Bersuder P, Bolam T, Caetano M, Carvalho I, Correia dos Santos M.M, Fones G.R, Gonzalez J.L, Guesdon S, Larreta J, Marras B, McHugh B, Menet-Nédélec F, Menchaca I, Millán Gabet V, Montero N, Nolan M, Regan F, D.Robinsonn C, Rosa N, Rodrigo Sanz M, Schintu M, White B, Zhang H. Assessing variability in the ratio of metal concentrations measured by DGT-type passive samplers and spot sampling in European seawaters. *Science of The Total Environment*. Volume 783, 2021, pp: 147001.
- 18 Thomas, P. (2009). Metals pollution tracing in the sewerage network using the diffusive gradients in thin films technique. *Water Science and Technology*, 60 (1), 65-70. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.287>.



Partenaire principal



Partenaires



Partenaires associés



www.monitoolproject.eu