Université du Québec INRS-Eau

VÉRIFICATION D'UNE MÉTHODE DGT POUR MESURER LES MÉTAUX TRACES ET SON UTILISATION IN SITU COMPARÉE À LA DIALYSE IN SITU

Par Pierre Y. Beaulieu Baccalauréat spécialisé en chimie (B.Sc.)

Mémoire présenté pour l'obtention du grade Maître ès sciences (M.Sc.) en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examinateur externe

Examinateur interne

Directeur de recherche

Hao Zhang IEBS, Environmental Science Division Université de Lancaster

Peter G.C. Campbell INRS-Eau Université du Québec

André Tessier INRS-Eau Université du Québec

Avril 1999

© Tous droits réservés, Pierre Y. Beaulieu, 1999.



REMERCIEMENTS

La réalisation de cet ouvrage a nécessité la collaboration de plusieurs personnes que je désire remercier.

Tout d'abord, je voudrais remercier mon directeur de recherche, M. André Tessier, pour sa confiance, sa grande disponibilité et ses précieux conseils qu'il m'a témoignés tout au long de mon projet de maîtrise. Je remercie également Mme Lise Rancourt, son agente de recherche, qui a su m'épauler dans mes travaux au laboratoire.

J'aimerais aussi remercier Mmes Catalina Alfaro de la Torre et Hao Zhang de même que M. Éric Gaudreau pour leurs commentaires et aides précieux particulièrement durant le développement de la technique DGT, M. René Rodrigue pour son aide et son expérience sur le terrain, Mmes Michelle G. Bordeleau, Pauline Fournier et Sylvie St-Pierre de même que MM. Stéfane Prémont et Bernard Veilleux pour leurs judicieux conseils au laboratoire, M. Peter G.C. Campbell pour ses commentaires constructifs lors de l'évaluation de mon mémoire et M. Richard DeVitre pour les résultats d'expériences de cinétique d'équilibration de dialyseurs in situ au lac Tantaré.

Également, je m'en voudrais de ne pas remercier mes consoeurs et confrères de laboratoire, et plus particulièrement Mmes Roxanne Néron, Marie-Noële Croteau et Catherine Munger de même que MM. Claude Fortin et Bernard Vigneault qui ont su au moment opportun m'apporter leur support et leurs idées.

Enfin, cette recherche a été rendue possible grâce au support financier des organismes subventionnaires FCAR et CRSNG.



RÉSUMÉ

Notre connaissance de la toxicité et de la géochimie des métaux traces dans les eaux douces dépend de notre capacité à obtenir des mesures fiables de ces métaux dans leur milieu naturel. La validité d'un grand nombre de données publiées est sérieusement remise en question suite à l'introduction de contaminations par inadvertance durant l'échantillonnage, le transport et l'analyse des échantillons d'eau. Pour minimiser les contaminations, des progrès considérables ont été réalisés dans les vingt dernières années particulièrement au niveau des protocoles d'échantillonnage requis pour la mesure de métaux traces dans les eaux douces. Ces techniques propres, maintenant acceptées par toute la communauté scientifique (océanographes et limnologues), font appel à l'utilisation de laboratoires propres qui ne sont pas à la portée de tous les chercheurs pour des questions de coûts et de complexité. Le développement de méthodes de mesure in situ tels que la dialyse et la technique DGT sont des alternatives intéressantes à exploiter pour minimiser les risques de contamination.

Le dialyseur in situ consiste en une cavité (volume de 55 mL) séparée de l'eau douce par une membrane filtrante. Il est laissé à équilibrer avec l'eau à échantillonner. L'avantage de cette méthode d'échantillonnage est qu'une contamination introduite dans la cavité par inadvertance lors de la préparation diminuera (par diffusion hors de la cavité) durant la période d'équilibration in situ. Quelques expériences de cinétique d'équilibration ont été réalisées en milieu naturel et ont permis d'estimer le temps d'équilibration.

La technique du gradient de diffusion dans des films minces (Diffusion Gradients in Thin films; DGT) qui a été récemment développée permet de mesurer in situ certaines espèces de métaux traces dans les eaux douces et marines. L'échantillonneur DGT consiste essentiellement en: i) une mince couche de gel de polyacrylamide qui contient un piège très efficace pour piéger les métaux traces (une résine Chelex-100); ii) une couche de gel d'épaisseur connue dont le rôle est de contrôler le flux de métal entre le milieu à échantillonner et le piège; iii) une membrane filtrante dont le rôle est d'empêcher les particules naturelles d'adhérer au gel de diffusion et d'en bloquer les pores. Quelques vérifications ont été effectuées au laboratoire pour s'assurer que la technique était bien maîtrisée. Tout d'abord, les facteurs d'élution, c'est-à-dire les rapports métaux élués sur métaux liés à la résine Chelex-100, de Ni, Cu et Cd, déterminés par une expérience d'élution en série, étaient typiquement égaux à 0,8. Par la suite, des expériences ont été menées pour vérifier la masse de métal accumulée en fonction de la concentration de métal dans la solution externe et du temps d'exposition. Elles ont permis de valider les relations mathématiques impliquées dans la technique DGT. Lors de la préparation des échantillonneurs DGT, nous avons identifié des sources de contamination en métaux au niveau des membranes filtrantes et de la solution d'acrylamide utilisée pour préparer les gels; ces problèmes ont été partiellement résolus. Nous avons aussi observé que les coefficients de diffusion des métaux dans les gels de diffusion variaient en fonction des lots d'agent liant (AcrylAide) utilisés pour préparer ces gels.

Après nous être familiarisé avec la technique DGT au laboratoire, nous avons comparé les concentrations de métaux traces obtenues avec cette technique en milieu lacustre avec celles obtenues par la dialyse in situ. Les concentrations de Cd et Ni obtenues avec la technique DGT étaient parfois plus élevées que celles obtenues par la dialyse in situ. Ces résultats suggèrent que la technique DGT surestime la fraction des métaux traces dissous qu'elle est sensée mesurer. Une explication plausible de ces résultats est qu'il peut y avoir une contribution électrostatique importante au coefficient de diffusion qui n'est actuellement pas prise en compte dans les calculs. Les résultats obtenues montrent aussi que l'épaisseur de la couche limite de diffusion (Diffusive Bondary Layer; DBL) peut être plus élevée qu'attendu et qu'elle peut être non-négligeable comparée aux épaisseurs du gel de diffusion et de la membrane filtrante. Les concentrations de Cu obtenues avec la technique DGT étaient toujours plus faibles que celles obtenues par la dialyse in situ. Ces résultats montrent que la technique de choix pour déterminer la spéciation des métaux.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	xiii
1 INTRODUCTION	1
1.1 Historique et problématique de la mesure des métaux traces	1
1.2 Techniques classiques d'échantillonnage des métaux traces	3 4
1.3.1 Laboratoire propre	
1.3.2 Décontamination des bouteilles et du matériel de laboratoire	6
1.3.3 Transport des bouteilles du laboratoire propre jusqu'au milieu naturel	7
1.3.4 Échantillonnage, transport, filtration et préservation des échantillons	
d'eau	7
1.3.5 Préconcentration et analyse des échantillons d'eau	9
1.3.6 Témoin analytique	10
1.4 Dialyse in situ	10
1.4.1 Principe de la dialyse in situ	10
1.4.2 Avantages et inconvénients de la dialyse in situ	11
1.5 Technique DGT	11
1.5.1 Relations mathématiques impliquées dans la technique DGT	12
1.5.2 Évaluation des performances et utilisation de la technique DGT	16
1.6 Objectifs	17
2 MATÉRIEL ET MÉTHODES	19
2.1 Description des dialyseurs in situ utilisés	19
2.1.1 Préparation d'un dialyseur in situ	20
2.1.2 Temps d'équilibration in situ.	20
2.2 Description des échantillonneurs DGT à piston utilisés	21
2.2.1 Préparation des solutions de gel	22
2.2.1.1 Solution de gel pour la préparation des gels Chelex-100	22
2.2.1.2 Solution de gel pour la préparation des gels de diffusion	23
2.2.2 Préparation d'un gel de diffusion	23
2.2.3 Préparation d'un gel Chelex-100.	24
2.2.4 Montage d'un échantillonneur DGT	25

2.3 Vérification en laboratoire de la technique DGT	26
2.3.1 Détermination de facteurs d'élution.	27
2.3.2 Détermination de coefficients de diffusion dans les gels de diffusion	27
2.3.3 Mesure de la masse de métal accumulée en fonction de la concentration	
de métal dans la solution externe	29
2.3.4 Mesure de la masse de métal accumulée en fonction du temps	
d'exposition	30
2.3.5 Vérification de la contamination en métaux	30
2.4 Mesure avec la technique DGT et la dialyse in situ en milieu lacustre	32
2.5 Analyses chimiques	35
3 RÉSULTATS ET DISCUSSION	37
2.1. Ésuilibertis in site des distances	27
3.1 Equilibration in situ des dialyseurs.	37
3.2 Verifications en laboratoire de la technique DG1	42
3.2.1 Facteurs a clution	
3.2.2 Problemes rencontres	44
3.2.4 Mesure de la massa de métal accumulée en fonction de la concentration	
de métal dans la solution externe	51
3.2.5 Masse de métal accumulée en fonction du temps d'exposition	51 54
3.2.5 Masse de metal accumulee en fonction du temps d'exposition	56
3.2.7 Comparaison de la dialyse in situ et de la technique DGT en milieu	50
lacustre	59
3 2 7 1 Première et deuxième campagnes	59
3.2.7.2 Troisième campagne	66
4 CONCLUSIONS	
5 BIBLIOGRAPHIE	75
6 ANNEXES	81
6.1 Programmes de température pour l'analyse de Ni. Cu et Cd par GFAAS	81
6.2 Résultats bruts	
6.3 Masse de métal accumulée en fonction du temps d'exposition pour des	
gels préparés avec le bis-acrylamide comme agent liant	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1:	Données physico-chimiques pour les lacs étudiés (tirées de D'Arcy (1993))	32
Tableau 2.2:	Paramètre, origine des échantillons et appareillage utilisé pour réaliser les analyses chimiques	36
Tableau 3.1:	Comparaison des coefficients de diffusion expérimentaux $(D_{dialyse})$ de Ca ⁺² , NO ₃ ⁻ et Cl ⁻ avec ceux de ces ions dans l'eau (D) pour la température de l'eau du lac Tantaré (18°C) lors de l'expérience	39
Tableau 3.2:	Comparaison des facteurs d'élution (f_e) pour Ni, Cu et Cd déterminés par élution en série (moyenne \pm écart-type; $n = 18$)	43
Tableau 3.3:	Comparaison des coefficients de diffusion de Ni, Cu et Cd pour des gels préparés à partir de lots différents d'AcrylAide	48
Tableau 3.4:	Épaisseur de la DBL (δ) (moyenne ± écart-type; n = 4)	54
Tableau 3.5:	Concentrations en métaux dans les éluats acides de gels Chelex-100 suite à la première expérience (moyenne \pm écart-type; $n = 3$)	57
Tableau 3.6:	Concentrations en métaux dans les éluats acides de gels Chelex-100 pour une expérience où des échantillonneurs DGT comprenaient des membranes filtrantes Whatman ou Millipore traitées ou non à l'acide (moyenne \pm écart-type; n = 3)	58
Tableau 3.7:	Caractéristiques (pH, concentrations de substances humiques ([SH]) et température (T)) aux sites échantillonnés lors des deux premières campagnes ainsi que les concentrations de métaux déterminées par la dialyse in situ et la technique DGT (C_b) et les épaisseurs de DBL (δ)	65
Tableau 6.1:	Programme de température pour l'analyse simultanée de Ni et Cu par GFAAS (Perkin-Elmer; modèle SIMAA 6000) (injection simple; 20 μ L d'échantillon + 5 μ L de modificateur (NH ₄ NO ₃ 10% (m/v) + H ₃ PO ₄ 1000 mg·L ⁻¹)).	82
Tableau 6.2 :	Programme de température pour l'analyse simultanée de Ni et Cu par GFAAS (Perkin-Elmer; modèle SIMAA 6000) (injection multiple; $3 \times 40 \ \mu L$ d'échantillon + 8 μL de modificateur (NH ₄ NO ₃ 10% (m/v)	
	$+ H_3PO_4 1000 \text{ mg} \cdot L^{-1})).$	82

Tableau 6.3 :	Programme de température pour l'analyse de Cd par GFAAS (Perkin- Elmer; modèle SIMAA 6000) (injection simple; 20 μ L d'échantillon + 5 μ L de modificateur (Pd 0,1% (m/v) + Mg(NO ₃) ₂ 0,06% (m/v)))83
Tableau 6.4:	Programme de température pour l'analyse de Cd par GFAAS (Perkin- Elmer; modèle SIMAA 6000) (injection multiple; $3 \times 40 \mu L$ d'échantillon + 8 μL de modificateur (Pd 0,1% (m/v) + Mg(NO ₃) ₂ 0,06% (m/v)))
Tableau 6.5:	Résultats bruts pour la première expérience de cinétique d'équilibration d'un dialyseur in situ au lac Tantaré
Tableau 6.6:	Résultats bruts pour la seconde expérience de cinétique d'équilibration de dialyseurs in situ au lac Tantaré
Tableau 6.7:	Résultats bruts pour l'expérience d'élution en série
Tableau 6.8:	Résultats bruts pour l'expérience de diffusion de Cd avec un gel préparé à partir du second lot d'AcrylAide
Tableau 6.9 :	Résultats bruts pour l'expérience de diffusion de Cd avec un gel préparé à partir du premier lot d'AcrylAide
Tableau 6.10	Résultats bruts pour l'expérience de diffusion de Ni, Cu et Cd avec un gel préparé à partir du second lot d'Acrylaide
Tableau 6.11	Résultats bruts pour l'expérience de la masse de métal accumulée en fonction de la concentration de métal dans la solution externe
Tableau 6.12	Résultats bruts pour l'expérience de la masse de métal accumulée en fonction du temps d'exposition
Tableau 6.13	Résultats bruts pour le déploiement d'échantillonneurs DGT dans le lac Tantaré (première campagne)
Tableau 6.14	Résultats bruts pour le déploiement d'échantillonneurs DGT dans le lac Pussort et le lac Cochon (deuxième campagne)
Tableau 6.15:	Résultats bruts pour les profils de Ni, Cu et Cd dans la colonne d'eau du lac Tantaré avec les échantillonneurs DGT (troisième campagne)94
Tableau 6.16	Résultats bruts pour les profils de Ni, Cu et Cd dans la colonne d'eau du lac Tantaré avec les dialyseurs in situ (troisième campagne) (moyenne ± écart-type; n =3)

Tableau 6.17: Résultats bruts pour l'expérience de la masse de métal accumulée en	
fonction du temps d'exposition pour des gels préparés à partir du bis-	
acrylamide comme agent liant	97



LISTE DES FIGURES

Figure 1.1:	Représentation schématique des gradients de concentration d'un soluté dans un échantillonneur DGT en contact avec une solution externe dont la concentration est C_b (DBL; couche limite de diffusion). On suppose que les coefficients de diffusion dans le gel de diffusion, la membrane filtrante et la DBL sont différents	14
Figure 2.1:	Représentation schématique d'un dialyseur in situ pour la colonne d'eau: (a) couvercle en Plexiglas, (b) membrane filtrante, (c) base en Plexiglas avec une cavité (volume: 55 mL) et (d) valves et bouchons en PFE.	19
Figure 2.2:	Représentation schématique en coupe transversale d'un échantillonneur DGT à piston	22
Figure 2.3:	Représentation schématique d'une cellule de diffusion: (a) vue de côté d'une cellule de diffusion et (b) vue de face d'un compartiment d'une cellule de diffusion comprenant une fenêtre circulaire (diamètre: 2 cm)	28
Figure 3.1:	Concentrations d'ions majeurs en fonction du temps dans la cavité d'un dialyseur in situ déployé dans le lac Tantaré: (a) Ca^{+2} ; (b) NO ₃ et (c) Cl ⁻ . Les symboles représentent les mesures expérimentales; les courbes correspondent à un ajustement avec l'équation 3.5	39
Figure 3.2:	Activités de l'eau tritiée (${}^{3}H_{2}O$) en fonction du temps dans la cavité de trois dialyseurs in situ déployés dans le lac Tantaré: (a) dialyseur n°1, (b) dialyseur n°2 et (c) dialyseur n°3. Les symboles représentent les mesures expérimentales; les courbes correspondent à un ajustement avec l'équation 3.5.	40
Figure 3.3:	Activités du cadmium-109 (¹⁰⁹ Cd) en fonction du temps dans la cavité de trois dialyseurs in situ déployés dans le lac Tantaré: (a) dialyseur n°1, (b) dialyseur n°2 et (c) dialyseur n°3. Les symboles représentent les mesures expérimentales; les courbes correspondent à un ajustement avec l'équation 3.5.	41
Figure 3.4:	Récupération de gels Chelex-100 par élution en série: (a) Ni, (b) Cu et (c) Cd. La pente donne le facteur d'élution (f _e)	43
Figure 3.5:	Variation de la concentration en Cd dans le compartiment B d'une cellule de diffusion en fonction du temps pour une expérience de diffusion du sel CdCl ₂ avec un gel préparé à partir du second lot d'AcrylAide	47

Figure 3.6:	Variation de la concentration en Cd dans le compartiment B d'une cellule de diffusion en fonction du temps pour une expérience de diffusion (traceur) avec un gel préparé à partir du premier lot	
	d'AcrylAide	49
Figure 3.7:	Variation de la concentration en métal dans le compartiment B d'une cellule de diffusion en fonction du temps pour une expérience de	
	diffusion (traceur) avec un gel préparé à partir du second lot d'AcrylAide: (a) Ni, (b) Cu et (c) Cd	50
Figure 3.8:	Variation de la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 (Q) en fonction de la concentration de métal dans la solution externe (C _b): (a) Ni, (b) Cu et (c) Cd. Les symboles représentent les mesures expérimentales; les droites sont prédites avec l'équation 1.4 en utilisant nos mesures expérimentales de C _b , A, t, Δg , γ et δ ainsi que les valeurs de D tirées de Li et Gregory (1974) et corrigées pour la température.	52
Figure 3.9:	Graphiques permettant de déterminer l'épaisseur de la DBL à partir des mesures expérimentales de: (a) Ni, (b) Cu et (c) Cd	53
Figure 3.10:	Variation de la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 (Q) en fonction du temps d'exposition: (a) Ni, (b) Cu et (c) Cd. Les symboles représentent les mesures expérimentales; les droites sont prédites avec l'équation 1.4 en utilisant nos mesures expérimentales de C _b , A, t, Δg , γ et δ ainsi que les valeurs de D tirées de Li et Gregory (1974) et corrigées pour la température	55
Figure 3.11:	Profils de température dans la colonne d'eau des lacs: (a) Tantaré, (b) Pussort et (c) Cochon	60
Figure 3.12:	Graphiques de 1/Q en fonction de ∆g pour des échantillonneurs DGT déployés dans l'épilimnion (▲) et l'hypolimnion (•) du lac Tantaré: (a) Ni et (b) Cd.	61
Figure 3.13:	Graphiques de 1/Q en fonction de ∆g pour des échantillonneurs DGT déployés dans l'épilimnion des lacs Pussort (▲) et Cochon (•): (a) Ni et (b) Cd	62
Figure 3.14:	Profils dans la colonne d'eau du lac Tantaré: (a) température et (b) concentrations en oxygène dissous ([O ₂])	66
Figure 3.15:	Profils dans la colonne d'eau du lac Tantaré obtenus par la technique DGT et la dialyse in situ: (a) Ni, (b) Cu, (c) Cd, (d) pH et (e) concentrations en substances humiques ([SH])	69



1 INTRODUCTION

1.1 Historique et problématique de la mesure des métaux traces

Les métaux traces sont parmi les polluants les plus toxiques et persistants dans les systèmes d'eaux douces. Plusieurs recherches et efforts de contrôle ont été réalisés au cours des dernières décennies afin de déterminer leurs sources, leur transport et leur destin dans les environnements aquatiques. Ces travaux sont attribuables en partie aux développements rapides d'instruments analytiques électrochimiques et spectroscopiques permettant de mesurer les métaux traces à des concentrations extrêmement faibles. Par contre, la validité d'un grand nombre de données publiées est sérieusement remise en question suite à des contaminations introduites par inadvertance durant l'échantillonnage, le transport et l'analyse des échantillons d'eau (Patterson et Settle, 1976). Des études récentes ont corroboré ces allégations (Nriagu et al., 1993; Taylor et Shiller, 1995) et, dans certains cas, les concentrations de métaux traces mesurées étaient un à deux ordres de grandeur plus élevées que leur « vraie » concentration (Windom et al., 1991). Des données sans contamination sont nécessaires pour détecter les tendances et identifier les processus qui contrôlent le transport et le destin des métaux traces. Pour éviter ces problèmes de contamination et pour augmenter la qualité des données sur les métaux traces, les laboratoires doivent mettre des efforts accrus dans le développement de techniques propres pour l'échantillonnage, le transport et l'analyse d'échantillons d'eau.

Selon Ahlers *et al.* (1990), ces problèmes de contamination lors de la mesure de métaux traces ont été portés à l'attention de la communauté scientifique pour la première fois lors de l'étude d'éléments traces dans le milieu marin, et plus particulièrement par les travaux du groupe de recherche de Patterson sur les isotopes stables de Pb (Schaule et Patterson, 1981; Flegal et Patterson, 1983). Ces chercheurs ont démontré la nécessité d'utiliser un protocole strict dans les procédures d'échantillonnage et de transport des échantillons pour éviter l'entrée de contaminants externes durant toutes les étapes du traitement d'un échantillon

(Patterson *et al.*, 1976), ce qui inclut notamment l'utilisation d'un laboratoire propre (Patterson et Settle, 1976; Moody, 1982; Adeloju et Bond, 1985). Quelques années plus tard, à cause de la grande influence du groupe de recherche de Patterson, les techniques propres ont commencé à faire partie des procédures standard utilisées par les océanographes (Benoit *et al.*, 1997).

Les limnologues ont pris beaucoup de temps pour adopter les techniques propres développées par les océanographes à leurs études des métaux traces dans les eaux douces. D'ailleurs, selon Benoit et al. (1997), ils ont commencé à utiliser les techniques propres seulement dans les trois ou quatre dernières années. Cette tendance s'est particulièrement accentuée lorsque les océanographes se sont intéressés à l'étude des systèmes d'eaux douces, tels que la rivière Mississippi (Trefry et al., 1985; Shiller et Boyle, 1985, 1987) et les Grands Lacs (Coale et Flegal, 1989) entre autres. Les résultats de ces activités ont soulevé de sérieux doutes sur la validité des vieilles routines d'échantillonnage. Par exemple, Windom et ses collègues (1991) remettent en question les données rapportées par le United States Geological Survey (USGS) National Stream Quality Accounting Network (NASQAN). Ahlers et al. (1990) et Benoit (1994) affirment que la plupart des résultats rapportés précédemment seraient en erreur suite à l'absence d'un protocole propre approprié. Selon Benoit et al. (1997), un parallèle peut être fait avec l'océanographie, où pratiquement toutes les données de métaux traces avant 1975 environ sont considérées comme invalides. La persistance des limnologues à utiliser des procédures d'échantillonnage inadéquates pour les quinze années suivant le changement de protocole par les océanographes pourrait être attribuable à la croyance que les sources naturelles et anthropogéniques dans l'environnement terrestre sont assez importantes pour maintenir les métaux dans les eaux douces à des niveaux trop élevés pour que la contamination puisse avoir une influence significative. Toujours selon Benoit et al. (1997), toutes les études réalisées aujourd'hui en utilisant les techniques propres indiquent que les concentrations de métaux dans les eaux douces sont typiquement bien en dessous des limites de détection des techniques classiques d'échantillonnage dépassées.

2

La stratégie courante pour éliminer le plus possible la contamination consiste à appliquer des mesures extraordinaires durant toutes les étapes, c'est-à-dire de la décontamination des bouteilles et du matériel de laboratoire jusqu'à l'analyse des échantillons d'eau en passant par le transport et l'échantillonnage en milieu naturel. Avant de s'attarder en détail à ces techniques propres (section 1.3) et de présenter des approches de mesure in situ (sections 1.4 et 1.5), nous allons discuter rapidement des techniques classiques d'échantillonnage des métaux traces (section 1.2).

1.2 Techniques classiques d'échantillonnage des métaux traces

Les techniques classiques d'échantillonnage des métaux traces utilisées par les groupes de recherche sont relativement simplistes comparativement aux techniques propres. En se basant sur les recommandations faites par le United States Geological Survey (USGS) National Stream Quality Accouting Network (NASQUAN) et décrites en détail par Benoit *et al.* (1997), elles peuvent se résumer par les six points suivants:

1. Utilisation de bouteilles et de matériels de laboratoire en verre, peu adéquats pour l'étude des métaux traces. Le choix des matériaux n'était pas basé sur leur contenu en métaux traces qui pouvait induire des contaminations importantes dans les échantillons d'eau.

2. Décontamination des bouteilles et du matériel de laboratoire inexistante ou impliquant des lavages dans des bains d'acide (HCl 33% (v/v) par exemple) ou des rinçages acides (HNO₃ 2% (v/v) par exemple) sous une hotte conventionnelle ou directement dans un laboratoire conventionnel où l'air n'est pas filtré. Il est à remarquer que les lavages et rinçages acides étaient évidemment suivis de rinçages à l'eau ultra-pure ou à tout le moins déminéralisée.

3. Transport des bouteilles du laboratoire jusqu'au site d'échantillonnage en milieu naturel sans précautions particulières.

4. Récolte des échantillons d'eau sans précautions particulières concernant la direction des vents dominants et du courant. Également, le personnel de terrain n'utilisait pas de gants de grade laboratoire propre.

5. Filtration des échantillons d'eau en utilisant des membranes filtrantes non-lavées à l'acide ou utilisation de systèmes de filtration lavés dans un bain d'acide (HCl 33% (v/v) par exemple) ou par des rinçages acides (HNO₃ 2% (v/v) par exemple) sous une hotte conventionnelle ou directement dans un laboratoire conventionnel où l'air n'est pas filtré. Il est à remarquer que les lavages et rinçages acides étaient évidemment suivis de rinçages à l'eau ultra-pure ou à tout le moins déminéralisée. Également, les membranes filtrantes étaient habituellement changées sur le terrain.

6. Utilisation d'acides de grade réactif pour la préservation des échantillons d'eau dans un laboratoire conventionnel où l'air n'est pas filtré.

1.3 Techniques propres d'échantillonnage des métaux traces

Au cours des dernières années, plusieurs groupes de recherche ont développé des techniques propres (« clean techniques » en anglais) pour les mesures fiables de métaux traces en eaux douces (Ahlers *et al.*, 1990; Nriagu *et al.*, 1993; Benoit, 1994), en eaux salines (Wong *et al.*, 1976; Nolting et de Jong, 1994) et dans des neiges et glaces (Boutron, 1990).

Selon Benoit (1994), les techniques propres peuvent se résumer par les trois grands principes suivants:

1. Les échantillons d'eau entrent en contact seulement avec des surfaces composées de matériaux qui sont intrinsèquement faibles en métaux traces et qui ont été bien lavées à l'acide dans un environnement où l'air est filtré.

4

2. Les échantillons d'eau sont récoltés et transportés en faisant extrêmement attention pour éviter les contaminations par le personnel de terrain ou leur équipement.

3. Toutes les autres étapes telles que la manipulation, la préparation et l'analyse des échantillons d'eau doivent se faire dans un environnement où l'air est filtré et en utilisant des réactifs ultra-purs.

Malgré la grande variété de techniques analytiques qui sont disponibles aujourd'hui pour les mesures de traces et d'ultra-traces, la clé pour la détermination fiable d'éléments inorganiques à ces niveaux repose sur le contrôle du témoin analytique (Adeloju et Bond, 1985). Toujours selon ces chercheurs, les quatre principales sources de contamination qui peuvent causer de la variabilité dans les niveaux des témoins sont: i) l'environnement du laboratoire, ii) les réactifs, iii) l'appareillage et iv) l'analyste. Il ne faut pas oublier le dispositif d'échantillonnage ainsi que la personne impliquée dans le processus d'échantillonnage qui n'ont pas été identifiés par ces chercheurs et qui sont souvent les plus importantes sources de contamination du témoin analytique.

1.3.1 Laboratoire propre

Il est maintenant accepté par la communauté scientifique que la mesure de métaux traces dans des échantillons d'eau naturelle doit être réalisée dans un laboratoire à environnement contrôlé, ou laboratoire propre, de façon à remédier aux problèmes de contamination possibles par les particules provenant de l'air du laboratoire ou des surfaces sales (Moody, 1982). Le contrôle de la contamination par les particules, soit les fumées et les poussières, dans un laboratoire propre se fait au moyen d'un système de filtres HEPA (« High Efficiency Particulate filter » en anglais). Par exemple, les meilleurs filtres peuvent présenter une efficacité minimale aussi bonne que 99,97% pour les particules de la taille de 0,5 μ m (Moody, 1982). Également, le laboratoire propre est maintenu à une pression positive relativement à l'atmosphère externe au laboratoire, ce qui permet ainsi d'empêcher les particules d'y pénétrer. Il est à noter que ces laboratoires propres contiennent généralement une ou plusieurs hottes à flux laminaire qui possèdent aussi des systèmes de filtres HEPA.

En rapport avec les exigences générales pour un laboratoire propre, les matériaux qui composent les murs, le plafond et le plancher sont sélectionnés sur la base de leur faible production de particules, leur résistance à la corrosion et leur faible contenu en métaux traces (Moody, 1982). Par exemple, les murs et le plafond peuvent être recouverts de plusieurs couches de résine « époxy » tandis que le plancher peut être en vinyle. Les mêmes règles de sélection s'appliquent pour les lavabos, les robinets et les autres pièces telles que les valves pour le vide et le gaz naturel. Le plastique tels que le chlorure de poly(vinyle) (PVC), le poly(éthylène) (PE) et le poly(fluoroéthylène) (PFE) et le verre sont généralement privilégiés tandis que le métal est évité puisqu'il peut évidemment causer plusieurs problèmes de contamination. Également, toutes les surfaces métalliques inévitables (poignées de porte, tuyauterie,...) sont enduites d'une résine « époxy ». Enfin, les cabinets en bois et la surface des comptoirs sont habituellement recouverts de minces couches de PFE.

De plus, comme l'analyste est une des sources possibles de contamination, il doit porter des vêtements et des gants pour prévenir les contaminations qui peuvent provenir des vêtements, des souliers, des cheveux et des mains nues. L'analyste qui travaille dans un laboratoire propre doit donc porter en tout temps un habit complet muni d'un capuchon et des couvrechaussures faits d'un tissu synthétique résistant à l'acide tels que le Tyvek ou le Polyester, une résille et des gants jetables en latex, en PVC ou en PE, courts ou longs et non-poudrés.

1.3.2 Décontamination des bouteilles et du matériel de laboratoire

Les procédures de décontamination des bouteilles qui vont contenir ultérieurement les échantillons d'eau naturelle de même que le matériel de laboratoire utilisé à toutes les étapes du protocole propre d'échantillonnage sont très variables suivant les groupes de recherche. Elles peuvent être très rigoureuses, compliquées et strictes dans certains cas et relativement simples dans d'autres cas. Cependant, de façon générale, les protocoles de décontamination comportent plusieurs étapes telles qu'un dégraissage et un lavage avec un savon, des trempages dans des bains d'acide (HNO₃, HCl) de différentes concentrations, à chaud et à froid, et plusieurs rinçages avec de l'eau ultra-pure. Également, ces protocoles de

6

décontamination s'échelonnent habituellement sur plus d'une semaine. Il est à remarquer que ces opérations de décontamination sont évidemment réalisées dans un laboratoire propre.

De plus, le choix des matériaux pour les bouteilles qui vont contenir ultérieurement les échantillons d'eau de même que pour le matériel de laboratoire utilisé à toutes les étapes du protocole propre d'échantillonnage est très important. Les problèmes de contamination reliés au relarguage de métaux traces par les surfaces des bouteilles qui contiennent les échantillons d'eau rivalisent avec ceux introduits par l'environnement du laboratoire et les réactifs. De façon générale, le choix des matériaux est assez semblable d'un groupe de recherche à l'autre. En fait, les matériaux privilégiés sont les suivants: poly(éthylène) bassedensité (LDPE), poly(éthylène) haute-densité (HDPE) et PFE.

1.3.3 Transport des bouteilles du laboratoire propre jusqu'au milieu naturel

Après leur décontamination, les bouteilles qui vont contenir ultérieurement les échantillons d'eau naturelle sont généralement remplies d'une solution diluée de HNO₃ et placées individuellement dans deux sacs propres en PE. Elles sont ensuite rangées dans une glacière propre en plastique pour le transport jusqu'au milieu naturel.

1.3.4 Échantillonnage, transport, filtration et préservation des échantillons d'eau

Les procédures d'échantillonnage, de transport, de filtration et de préservation des échantillons d'eau naturelle sont aussi très variables suivant les groupes de recherche. Elles peuvent être très rigoureuses, compliquées et strictes dans certains cas et relativement simples dans d'autres cas. Il est à remarquer que la filtration des échantillons d'eau est effectuée par plusieurs groupes de recherche pour distinguer arbitrairement entre les espèces dissoutes et particulaires de métaux traces.

Le protocole d'échantillonnage présenté dans cette section est celui décrit par Alhers *et al.* (1990). Le véhicule utilisé pour les déplacements entre le laboratoire propre et le milieu

naturel était stationné en aval des vents dominants (« downwind » en anglais) par rapport au site d'échantillonnage. La glacière en plastique était retirée du véhicule et transportée en amont des vents dominants (« upwind » en anglais) vers le site d'échantillonnage. Deux opérateurs étaient nécessaires pour la récolte d'échantillons d'eau en milieu naturel; le premier ouvrait les bouteilles et le second récoltait les échantillons d'eau.

Avant de débuter l'échantillonnage, le deuxième opérateur revêtait un habit complet en PE semblable à celui utilisé dans un laboratoire propre, un masque facial et des gants en PE suffisamment longs pour couvrir les bras jusqu'aux épaules. De nouveaux gants étaient utilisés à chaque site d'échantillonnage et les autres vêtements étaient rangés dans des sacs en PE entre chaque échantillonnage. Le premier opérateur qui portait des gants en PE ouvrait les deux sacs protecteurs dans l'ordre en se débarrassant et en remplacant chaque gant après chaque contact de facon à ce que chaque surface exposée soit seulement touchée par un gant propre. Ensuite, la bouteille était retirée du sac restant par le deuxième opérateur. Cette personne approchait de la berge de la rivière, se débarrassait de la solution acide de trempage en aval et submergeait la bouteille vide sous la surface de l'eau en la pointant dans la direction de l'amont. Le second opérateur refermait alors la bouteille avec son bouchon sous la surface de l'eau et la soulevait au-dessus de sa tête. Cette dernière manipulation avait pour but d'éviter le contact entre la surface de la bouteille et l'eau qui s'était possiblement écoulée le long des bras et du corps de l'opérateur. Par la suite, la bouteille était agitée par le deuxième opérateur pour rincer son intérieur, et cette opération était habituellement répétée au moins une autre fois avant son remplissage final. Après que l'eau externe avait fini de s'écouler de la surface des gants et de la bouteille, cette dernière était retournée avec précautions dans les doubles sacs protecteurs en suivant un protocole inverse similaire à celui présenté précédemment. Les deux opérateurs devaient se débarrasser des doubles sacs en plastique et les remplacer par des équivalents propres à leur retour au laboratoire propre avant de poursuivre avec la filtration et la préservation des échantillons d'eau.

Ahlers et ses collègues préféraient filtrer les échantillons d'eau récoltés dans un laboratoire propre plutôt que directement en milieu naturel. Quelques heures après l'échantillonnage, les échantillons d'eau étaient donc filtrés sous pression d'azote dans un système de filtration en polycarbonate (PC) propre lavé à l'acide en employant des membranes filtrantes en PC qui avaient subi un lavage prolongé à l'acide. Les filtrats étaient préservés jusqu'à leur analyse par l'ajout d'une certaine quantité de HNO₃ concentré de grade ultra-pur.

Il est à noter qu'Alhers et ses collègues utilisaient un petit bateau gonflable lorsque l'échantillonnage sur la berge d'une rivière, d'un lac ou d'un estuaire n'était pas possible. L'échantillonnage était effectué par dessus la proue du bateau pendant qu'il avançait lentement dans des eaux « propres ». Les opérateurs devaient respecter le protocole d'échantillonnage décrit précédemment en évitant en plus les éclaboussures d'eau sur la proue du bateau. Durant cette opération, aucune partie du bateau ne devait entrer en contact avec des bras ou des mains gantés.

1.3.5 Préconcentration et analyse des échantillons d'eau

Comme les échantillons d'eau naturelle présentent des concentrations en métaux traces relativement faibles, ils doivent généralement être préconcentrés avant d'être analysés par la spectrométrie d'absorption atomique avec fournaise au graphite (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry; GFAAS).

Quelques méthodes ont été développées au cours des dernières décennies pour préconcentrer les métaux et ce, particulièrement pour le milieu marin. Ces techniques font appel entre autres à la chélation suivie d'une extraction liquide-liquide (Brooks *et al.*, 1967; Florence et Batley, 1976; Danielsson *et al.*, 1978; Sturgeon *et al.*, 1980; Magnusson et Westerlund, 1981; Danielsson *et al.*, 1982), à la coprécipitation (Boyle et Edmond, 1975, 1977; Boniforti *et al.*, 1984), aux réactions d'échange ionique (Riley et Taylor, 1968; Florence et Batley, 1976; Kingston *et al.*, 1978; Sturgeon *et al.*, 1980) et à l'évaporation sans ébullition (Boutron et Martin, 1979; Görlach et Boutron, 1990) pour en nommer seulement quelques-unes. Ces techniques nécessitent l'utilisation de réactifs de grade ultra-

purs. Si tel n'est pas le cas, des étapes supplémentaires de purification des réactifs doivent être entreprises. Il est à noter que les étapes de la préconcentration et de l'analyse des échantillons résultants sont réalisées dans un laboratoire propre.

1.3.6 Témoin analytique

Les témoins analytiques constituent une étape clé dans l'étude de métaux traces en milieu naturel par les techniques propres (Rossmann et Barres, 1988; Boutron, 1990; Ahlers *et al.*, 1990). Ils doivent être préparés et analysés de façon routinière à chaque expédition en milieu naturel. Des bouteilles identiques à celles utilisées pour les échantillons sont remplis d'eau ultra-pure dans un laboratoire propre. Elles sont ensuite transportées au site d'échantillonnage (en milieu naturel), ouvertes, manipulées et exposées à l'atmosphère d'une façon similaire aux échantillons. Les témoins analytiques sont ensuite filtrés, préservés et analysés avec les échantillons d'eau récoltés en milieu naturel. En fait, les témoins analytiques subissent les mêmes traitements que les échantillons d'eau récoltés en milieu naturel. Ils sont utilisés pour estimer la quantité de métaux traces qui sont ajoutés aux échantillons d'eau récoltés en milieu naturel par les réactifs, les parois des bouteilles, les systèmes de filtration et l'air du laboratoire propre entre autres.

1.4 Dialyse in situ

1.4.1 Principe de la dialyse in situ

Le dialyseur in situ consiste en un montage de deux pièces d'un matériau rigide, habituellement le poly(méthacrylate de méthyle) (Plexiglas), avec une cavité séparée de l'eau à échantillonner par une membrane filtrante. La diffusion des solutés se produit d'un milieu concentré, soit l'eau extérieure dans laquelle baigne le dialyseur in situ, vers un milieu de faible concentration, soit le volume d'eau ultra-pure contenue dans la cavité de l'échantillonneur. Elle se déroule jusqu'à l'atteinte de l'équilibre, c'est-à-dire jusqu'à ce que la concentration des solutés soit la même dans la cavité du dialyseur in situ qu'à l'extérieur, dans l'eau environnante. Seuls les solutés plus petits que les pores de la membrane filtrante sont capables de diffuser à l'intérieur de la cavité. Le dialyseur in situ, après l'avoir retiré du milieu aquatique, peut être échantillonné, soit en perforant la membrane filtrante, soit en utilisant des valves reliées à la cavité.

Il est à remarquer que le dialyseur in situ pour la colonne d'eau, appelé communément « peeper » en anglais, est généralement basé sur le modèle développé par Hesslein (1976) pour échantillonner les eaux interstitielles. La dialyse in situ a surtout été utilisée pour échantillonner l'eau interstitielle (Carignan, 1984; Carignan *et al.*, 1985; Brandl et Hanselmann, 1991; Carignan *et al.*, 1994; Bufflap et Allen, 1995). Carignan *et al.* (1985) ont montré que les concentrations de métaux obtenues dans l'eau interstitielle par dialyse in situ et par centrifugation-filtration étaient semblables.

1.4.2 Avantages et inconvénients de la dialyse in situ

Le dialyseur in situ pour la colonne d'eau possède quelques avantages évidents. Tout d'abord, si une contamination est introduite par inadvertance dans l'eau de la cavité du dialyseur in situ lors de son montage, elle diminuera par diffusion vers l'extérieur de la cavité durant la période d'équilibration sur le terrain. Également, la séparation entre les espèces « dissoutes » et les espèces « particulaires » de métaux se fait in situ au moyen de la membrane filtrante. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de filtrer ultérieurement les échantillons d'eau recueillis avec le dialyseur in situ pour obtenir les métaux dissous. Il est à remarquer que l'étape de la filtration peut parfois occasionner une contamination majeure des échantillons d'eau.

Par contre, le dialyseur in situ pour la colonne d'eau possède aussi quelques désavantages. Il nécessite un temps d'équilibration relativement long et deux visites aux sites d'échantillonnage entre autres.

1.5 Technique DGT

La technique du gradient de diffusion dans des films minces (Diffusion Gradients in Thin films; DGT) a été développée à l'université Lancaster par le groupe de recherche de Davison (Davison et Zhang, 1994). Il s'agit d'une approche élégante et simple en principe.

L'échantillonneur DGT comprend successivement (voir schéma à la figure 1.1): i) un piège habituellement immobilisé dans une mince couche de gel dont le rôle est de fixer le soluté à mesurer; ii) une couche de gel d'épaisseur connue (gel de diffusion) dont le rôle est de contrôler le transport du soluté de la solution jusqu'au piège; iii) une membrane filtrante dont le rôle est d'empêcher les particules naturelles d'adhérer au gel de diffusion et d'en bloquer les pores.

1.5.1 Relations mathématiques impliquées dans la technique DGT

D'après la première loi de diffusion de Fick, le flux (F; mol·cm⁻²·s⁻¹) d'un soluté à l'état stationnaire dans un échantillonneur DGT, tel que montré schématiquement à la figure 1.1, peut s'écrire:

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{D}_{g} \cdot (\mathbf{C}_{g} - \mathbf{C}')}{\Delta \mathbf{g}} = \frac{\mathbf{D}_{f} \cdot (\mathbf{C}_{f} - \mathbf{C}_{g})}{\gamma} = \frac{\mathbf{D} \cdot (\mathbf{C}_{b} - \mathbf{C}_{f})}{\delta}$$
(1.1)

où

 D_g est le coefficient de diffusion du soluté dans le gel de diffusion exprimé en cm²·s⁻¹; D_f est le coefficient de diffusion du soluté dans la membrane filtrante exprimé en cm²·s⁻¹; D est le coefficient de diffusion du soluté dans l'eau ou dans la couche limite de diffusion (Diffusive Boundary Layer; DBL) exprimé en cm²·s⁻¹;

 C_g est la concentration en soluté à l'interface gel de diffusion-membrane filtrante exprimée en mol·cm⁻³;

C' est la concentration en soluté libre (non-lié au piège) dans le gel de diffusion, près du piège exprimée en mol·cm⁻³;

 C_f est la concentration en soluté à l'interface membrane filtrante-DBL exprimée en mol·cm⁻³; C_b est la concentration en soluté dans la solution externe exprimée en mol·cm⁻³;

 Δg est l'épaisseur du gel de diffusion exprimée en cm;

 γ est l'épaisseur de la membrane filtrante exprimée en cm;

 δ est l'épaisseur de la DBL exprimée en cm.

Le flux peut aussi se définir mathématiquement de la façon suivante:

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{A} \cdot \mathbf{t}} \tag{1.2}$$

où

Q est la masse de soluté captée par le piège exprimée en mol; A est la surface exposée à la solution externe exprimée en cm²; t est le temps exprimé en s.

De plus, si le piège est efficace et réagit fortement (constante de liaison élevée) et très rapidement avec le soluté, C' est nul tant et aussi longtemps que le piège n'est pas saturé. Par conséquent, en combinant les équations 1.1 et 1.2 précédentes après substitution de C_f et C_g et réarrangement, on obtient l'équation générale suivante:

$$\frac{1}{Q} = \frac{\Delta g}{D_g \cdot C_b \cdot A \cdot t} + \frac{\gamma}{D_f \cdot C_b \cdot A \cdot t} + \frac{\delta}{D \cdot C_b \cdot A \cdot t}$$
(1.3)

Quelques cas simplifiés de l'équation 1.3 peuvent être considérés:

$$\underline{\operatorname{Cas}\,n^{\circ}1}:\,D=D_{f}=D_{g}$$

C'est le cas le plus simple où le coefficient de diffusion du soluté dans la membrane filtrante et dans le gel de diffusion sont identiques à celui dans la solution externe. L'équation 1.3 devient alors:

$$\frac{1}{Q} = \frac{\Delta g + \gamma + \delta}{\mathbf{D} \cdot \mathbf{C}_{b} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{t}}$$
(1.4)

<u>Cas n°2</u>: $D = D_f \neq D_g$.

Dans ce cas, le coefficient de diffusion du soluté dans la membrane filtrante est identique à celui dans la solution externe mais il est différent de celui dans le gel de diffusion. L'équation 1.3 devient alors:



Figure 1.1: Représentation schématique des gradients de concentration d'un soluté dans un échantillonneur DGT en contact avec une solution externe dont la concentration est C_b (DBL; couche limite de diffusion). On suppose que les coefficients de diffusion dans le gel de diffusion, la membrane filtrante et la DBL sont différents.

Pour déterminer C_b , on peut mesurer Q selon deux approches. La première approche consiste à mesurer la concentration de soluté dans le piège (C_r ; mol·cm⁻³) au moyen de techniques analytiques qui permettent la mesure directe du soluté avec ou sans la destruction du piège, telles que la fluorescence des rayons X (X-Ray Fluorescence; XRF) ou l'émission

14

de rayons X induits par protons (Proton Induced X-ray Emission; PIXE) par exemple. La masse de soluté est alors déterminée à partir de l'équation suivante:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{C}_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{r}} \tag{1.6}$$

où

 V_r (= A · Δr) est le volume total occupé par le piège exprimé en cm³.

Dans ce cas, le facteur de préconcentration se définit comme Cr/Cb.

La seconde approche consiste à éluer le soluté présent dans le piège avec un solvant. La masse de soluté est alors:

$$Q = \frac{C_{e} \cdot (V_{g} + V_{e})}{f_{e}}$$
(1.7)

où

Ce est la concentration de soluté dans la solution d'élution exprimée en mol·cm⁻³;

V_g est le volume d'eau dans le gel qui contient le piège exprimé en cm³;

Ve est le volume de la solution d'élution exprimé en cm³;

 f_e est le rapport de la masse du soluté élué sur la masse du soluté lié au piège ou facteur d'élution.

Dans ce cas, la concentration de soluté dans la solution d'élution peut être déterminée au moyen de techniques analytiques tels que la GFAAS. Le facteur de préconcentration se définit comme C_e/C_b .

1.5.2 Évaluation des performances et utilisation de la technique DGT

Tous les travaux publiés jusqu'à maintenant sur la technique DGT l'ont été par le groupe de recherche de Davison. Ces travaux ont porté sur la mesure de métaux traces (Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995; Zhang et al., 1995; Davison et al., 1997; Zhang et al., 1998b; Chang et al., 1998) ou de phosphates (Zhang et al., 1998a). Dans le cas des métaux traces, le piège utilisé était habituellement une résine Chelex-100. Suite à la publication décrivant la technique DGT (Davison et Zhang, 1994), Zhang et Davison (1995) ont évalué ses performances: efficacité de l'élution; dépendance de la masse de métal accumulée en fonction du temps d'exposition, de l'épaisseur du gel de diffusion, de la température, du pH, de la force ionique et de l'agitation; capacité de la résine pour piéger les métaux; facteurs de concentration; possibilité de mesurer la spéciation des métaux. Les résultats de cette étude indiquent clairement que la technique DGT est prometteuse. D'abord, c'est une méthode qui permet la mesure quantitative in situ de métaux avec de bons facteurs de concentration, ce qui réduit les dangers de contamination. De plus, cette technique devrait aider à déterminer la spéciation des métaux traces dans les eaux naturelles. En effet, le gel de diffusion, à cause de la dimension de ses pores (guelgues nanomètres), éliminera les colloïdes de métaux de la mesure. De plus, la diffusion des « gros » complexes organiques dans le gel de diffusion devrait être défavorisée par rapport aux « petits » complexes inorganiques (le coefficient de diffusion dépend inversement de la masse moléculaire) et seuls les métaux labiles devraient être mesurés (Zhang et Davison, 1995). Pour ces raisons, les métaux accumulés dans la résine devraient comprendre surtout les complexes inorganiques labiles simples qui diffusent rapidement pour lesquels il est relativement facile de calculer la spéciation.

Malgré les grandes possibilités de la technique DGT, peu de mesures in situ ont été effectuées avec cette méthode analytique. En fait, quelques mesures ont été réalisées en milieu marin (colonne d'eau) (Zhang et Davison, 1995). De plus, quelques profils verticaux à l'interface eau-sédiments à une résolution spatiale très fine ont été réalisés en milieu lacustre (Zhang *et al.*, 1995). Également, des mesures ont été faites dans différents types de sols (Zhang *et al.*, 1998b).

1.6 Objectifs

Dans ce qui précède, on a montré:

1. que les techniques classiques sont dépassées (voir section 1.2);

2. que les techniques propres sont, de façon générale, complexes, coûteuses aussi bien en temps qu'en argent et pas disponibles à tous les chercheurs (voir section 1.3).

Les objectifs du présent travail étaient donc de:

1. Vérifier la technique de dialyse in situ pour la mesure de métaux traces;

2. Développer au laboratoire la technique DGT pour la mesure in situ de métaux traces en se basant sur les travaux publiés par le groupe de recherche de Davison;

3. Comparer les deux techniques en milieu naturel et pour diverses conditions (agitation de l'eau, température, lac, épilimnion, hypolimnion).

Il est à remarquer que la dialyse in situ de même que la technique DGT devraient simplifier les protocoles pour mesurer adéquatement les métaux traces et rendre ces mesures à la portée de plusieurs chercheurs.



2.1 Description des dialyseurs in situ utilisés

Le dialyseur in situ pour la colonne d'eau que nous avons utilisé consiste en une plaque de Plexiglas de 1,5 cm d'épaisseur comprenant une cavité dont le volume est de 55 mL tel que présenté à la figure 2.1. Cette cavité est remplie d'eau ultra-pure et recouverte d'une membrane filtrante Gelman HT-200 (polysulfone; grosseur des pores: 0,2 μ m; épaisseur: 0,14 \pm 0,01 mm) qui est maintenue en place par un couvercle en Plexiglas d'une épaisseur de 0,3 cm comprenant des fenêtres qui font face à la cavité. Les deux pièces de Plexiglas sont retenues ensemble par des vis en acier inoxydable. Des valves en PFE munies de bouchons en PFE (Swagelok; Crawford Fitting Company) permettent de drainer la cavité.



Figure 2.1: Représentation schématique d'un dialyseur in situ pour la colonne d'eau: (a) couvercle en Plexiglas, (b) membrane filtrante, (c) base en Plexiglas avec une cavité (volume: 55 mL) et (d) valves et bouchons en PFE.

2.1.1 Préparation d'un dialyseur in situ

Les dialyseurs in situ pour la colonne d'eau ont été préparés en se basant sur l'expérience acquise au cours des dernières années au laboratoire de l'INRS-Eau avec l'utilisation des dialyseurs in situ pour les eaux interstitielles (sédiments).

La procédure adoptée pour la préparation d'un dialyseur in situ était la suivante. Tout d'abord, les pièces de Plexiglas étaient abondamment rincées à l'eau ultra-pure après un trempage d'au moins deux semaines dans un bain de HNO₃ 10-15% (v/v). Par la suite, elles étaient placées dans un bain d'eau ultra-pure pendant quelques jours pour permettre la désorption des ions hydrogène (H⁺) possiblement présents à la surface du Plexiglas. Enfin, les pièces de Plexiglas étaient de nouveau rincées abondamment avec de l'eau ultra-pure.

Le montage consistait à fixer la membrane filtrante et ensuite à remplir la cavité d'eau ultrapure par les valves en PFE au moyen d'un flacon laveur propre. La membrane filtrante avait été trempée dans un bain d'eau ultra-pure pendant quelques jours avant le montage. Le montage était effectué sous une hotte à flux laminaire pour limiter les contaminations provenant de l'air.

Chaque dialyseur in situ était placé dans un sac en plastique propre scellé contenant quelques gouttes d'eau ultra-pure afin de maintenir l'humidité à 100% durant son transport jusqu'en milieu naturel. Après un échantillonnage en milieu naturel, les dialyseurs in situ étaient démontés, lavés vigoureusement avec un détergent (Décon 75; BDH Inc.), rincés à plusieurs reprises à l'eau déminéralisée et ensuite à l'eau ultra-pure avant d'être placés à nouveau dans un bain de HNO₃ 10-15% (v/v).

2.1.2 Temps d'équilibration in situ

Deux expériences ont été réalisées in situ pour déterminer le temps d'équilibration des dialyseurs. Les dialyseurs in situ, munis de septa (Thermogreen; modèle: LB-2; diamètre: 11 mm) installés sur les valves en PFE servant à drainer la cavité, étaient remplis, soit d'une solution d'ions majeurs ($[Ca^{+2}] = 8,65$ nM; $[Cl^{-}] = 10,3$ nM; $[NO_3^{-}] = 20,5$ mM), soit d'une
solution de cadmium-109 et d'eau tritiée ([109 Cd] = 2,1 × 10⁴ cpm; [3 H₂O] = 1,99 × 10⁴ cpm). Ils étaient suspendus à 4,3 m sous la surface du lac Tantaré (voir la section 2.4 pour une description de ce lac). À différents temps, des échantillons (200 µL) étaient prélevés avec une seringue à travers les septa. Ces expériences ont été réalisées par R. DeVitre.

2.2 Description des échantillonneurs DGT à piston utilisés

Un des échantillonneurs DGT développés par Davison et ses collègues et vendus commercialement est celui à piston (voir la figure 2.2); c'est celui que nous avons utilisé pour nos travaux. Il comprend un piston rigide en plastique (matériel inconnu) sur lequel on dépose successivement:

1. Une membrane filtrante pour aider à maintenir le piège en place;

2. Le piège, dans notre cas, la résine chélatrice Chelex-100 (Bio-Rad Laboratories; forme Na; 100-200 mesh humide; 200-400 mesh sèche; diamètre des sphères: 75-150 μ m) incorporée dans un gel de polyacrylamide;

3. Un gel de diffusion en polyacrylamide dont l'épaisseur varie entre 0,5 et 3,0 mm;

4. Une seconde membrane filtrante dont la fonction est d'empêcher les particules d'adhérer au gel de diffusion (Zhang et Davison, 1995).

Une capsule cylindrique ajustée au piston est ensuite placée sur le piston. Cette capsule comprend une fenêtre de 3,14 cm² de surface qui assure le contact avec la solution externe et un rebord qui assure l'étanchéité du système (figure 2.2). Les membranes filtrantes utilisées étaient, soit Whatman (nitrate de cellulose; grosseur des pores: 0,45 μ m; diamètre: 2,5 cm; épaisseur: 0,14 ± 0,01 mm), soit Millipore (acétate et nitrate de cellulose; grosseur des pores: 0,45 μ m; diamètre: 2,5 cm; épaisseur: 0,14 ± 0,01 mm), soit Millipore (acétate et nitrate de cellulose; grosseur des pores: 0,45 μ m; diamètre: 2,5 cm; épaisseur: 0,13 mm ± 10%).



Figure 2.2: Représentation schématique en coupe transversale d'un échantillonneur DGT à piston.

2.2.1 Préparation des solutions de gel

La solution de gel est à la base de la préparation des gels Chelex-100 et des gels de diffusion.

2.2.1.1 Solution de gel pour la préparation des gels Chelex-100

Pour préparer 100 mL de la solution de gel, 50 mL d'une solution d'acrylamide 30% (m/v) purifiée, 15 g d'AcrylAide (DGT Research Ltd.) et 35 mL d'eau ultra-pure étaient combinés dans une bouteille propre en PFE. La solution d'acrylamide 30% (m/v) était préparée en diluant 30 g d'acrylamide (EM Science/BDH Inc.; OmniPur) dans 100 mL d'eau ultra-pure dans un contenant propre en PFE et purifiée en ajoutant 2-3 g de résine Chelex-100 (Bio-Rad Laboratories; forme Na; 100-200 mesh humide; 200-400 mesh sèche; diamètre des sphères: 75-150 μ m). Cette solution de gel était bien mélangée et pouvait être conservée au réfrigérateur à une température de 4°C pendant au moins trois mois. Dans certains cas qui sont mentionnés spécifiquement, l'agent liant utilisé était une solution de bis-acrylamide 2% (m/v) (Boehringer Mannheim Corporation; Page I) plutôt que l'AcrylAide.

2.2.1.2 Solution de gel pour la préparation des gels de diffusion

Pour préparer 100 mL de la solution de gel, 50 mL d'une solution d'acrylamide 30% (m/v), 15 g d'AcrylAide et 35 mL d'eau ultra-pure étaient combinés dans une bouteille propre en PFE comme à la section 2.2.1.1. Cette solution de gel n'était pas purifiée avec la résine Chelex-100 contrairement à celle décrite à la section 2.2.1.1. Autrement, l'ajout de résine Chelex-100 pour purifier la solution d'acrylamide 30% (m/v) pourrait mener à l'incorporation involontaire de grains de résine dans les gels de diffusion, ce qui modifierait la diffusion des métaux dans le gel de diffusion. La solution de gel était bien mélangée et pouvait être conservée au réfrigérateur à une température de 4°C pendant au moins trois mois. Dans certains cas qui sont mentionnés spécifiquement, l'agent liant utilisé était une solution de bis-acrylamide 2% (m/v) plutôt que l'AcrylAide.

2.2.2 Préparation d'un gel de diffusion

Pour 10 mL de la solution de gel préparée à la section 2.2.1.2 précédente, 70 µL d'une solution fraîche de persulfate d'ammonium 10% (m/v) et 25 µL de TEMED (N.N.N',N'tétraméthyl-éthylènediamine) étaient combinés dans un bécher propre en PFE. Il est à remarquer que le persulfate d'ammonium (Mallinckrodt; grade analytique) permettait d'initier la réaction de polymérisation tandis que le TEMED (Sigma Chemical Co.; pureté: >99%) servait de catalyseur. Ensuite, la solution résultante était soigneusement mélangée en évitant la formation de bulles d'air; l'AcrylAide est très moussant. Par la suite, elle était versée sur une plaque de verre propre sur laquelle reposait un séparateur en plastique (PVC ou ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène)) en forme de cadre propre et de l'épaisseur désirée. L'ensemble était maintenu à l'horizontal. Après avoir étendu le plus possible la solution résultante, l'autre plaque de verre était déposée en évitant toujours de piéger des bulles d'air. Ensuite, une masse qui recouvrait entièrement les plaques de verre était placée sur l'ensemble pour obtenir un gel de diffusion d'une épaisseur uniforme. L'ensemble était maintenu à l'horizontal au moins 30 min pour permettre au gel de diffusion de commencer à se former. Par la suite, il était placé dans un four à une température de 40 \pm 2°C pendant 45 à 60 min jusqu'à ce que le gel de diffusion soit complètement figé. Le gel de diffusion était alors immergé dans de l'eau ultra-pure pour son hydratation pour une période d'au moins 24

h; l'eau ultra-pure était remplacée à plusieurs reprises. Durant cette période, le gel de diffusion prend de l'expansion et son contenu en eau atteint ~95%. Cette étape d'hydratation était importante pour la stabilité du gel et permettait aux réactifs en excès comme le TEMED, le persulfate d'ammonium de même que les métaux traces provenant des réactifs de diffuser hors du gel. Enfin, le gel de diffusion était transféré dans une solution aqueuse de nitrate de sodium (BDH Inc.; AnalaR) dont la concentration se situait entre 0,01 et 0,1 M pour son entreposage.

Il était possible d'obtenir des gels de diffusion de différentes épaisseurs en faisant varier l'épaisseur du séparateur en plastique. Par exemple, en utilisant un séparateur en plastique de 0,25 mm d'épaisseur, le gel de diffusion préparé présentait une épaisseur approximative de 0,50 mm. Également, en prenant un séparateur de plastique dont l'épaisseur finale était de 0,51 mm, le gel de diffusion avait plutôt une épaisseur approximative de 0,90 mm. En fait, le facteur d'accroissement d'épaisseur du gel de diffusion suite à son hydratation est de \sim 1,9. Il est à noter que l'épaisseur d'un gel de diffusion était toujours déterminée au moyen d'un binoculaire à fort grossissement avant ou après une expérience puisqu'elle pouvait varier légèrement d'une fois à l'autre.

2.2.3 Préparation d'un gel Chelex-100

La résine échangeuse d'ions Chelex-100 utilisée comme piège pour capter les ions métalliques consiste en un copolymère styrène-divinylebenzène sur lequel sont attachés des groupements iminodiacétates, c'est-à-dire copolymère-N--(CH₂COO⁻)₂, qui agissent comme chélates pour les ions métalliques polyvalents.

La procédure pour préparer un gel Chelex-100 de 0,54-0,56 mm d'épaisseur était la suivante. La résine Chelex-100 (Bio-Rad Laboratories; forme Na; 100-200 mesh humide; 200-400 mesh sèche; diamètre des sphères: 75-150 µm) était d'abord plongée dans de l'eau ultra-pure pendant au moins 10 min dans un contenant propre. Ensuite, l'eau ultra-pure était décantée et la résine Chelex-100 était asséchée au moyen de papier-tissus DURX 670 (Berkshire Corporation; grade laboratoire propre). Pour 10 mL de la solution de gel

préparée à la section 2.2.1.1 précédente, 2 g de la résine Chelex-100 lavée étaient ajoutés dans un bécher propre en PFE. Il est à remarquer que la concentration optimale de résine dans le gel de polyacrylamide dépend de la grosseur et de la densité de la résine utilisée. Une quantité de résine suffisante doit être utilisée pour s'assurer que la densité de résine à la surface du gel soit aussi élevée que possible. Par contre, si elle est trop grande, la prise du gel Chelex-100 peut être affectée. Par la suite, 60 µl d'une solution fraîche de persulfate d'ammonium 10% (m/v) et 20 ul de TEMED étaient ajoutés à la solution de gel. Des volumes de ces solutions plus faibles que ceux nécessaires à la préparation d'un gel de diffusion étaient utilisés afin de permettre à la résine Chelex-100 de sédimenter par gravité à la surface inférieure du gel de polyacrylamide. Ensuite, la solution résultante était mélangée soigneusement en évitant la formation de bulles d'air; l'AcrylAide est très moussant. Elle était ensuite versée sur une plaque de verre propre sur laquelle reposait un séparateur en plastique (PVC et ABS) propre en forme de cadre et de 0,25 mm d'épaisseur. L'ensemble était maintenu à l'horizontal. Après avoir étendu le plus possible la solution résultante. l'autre plaque de verre était déposée en évitant toujours de piéger des bulles d'air. Ensuite, une masse qui recouvrait entièrement les plaques de verre était placée sur l'ensemble pour obtenir un gel Chelex-100 d'épaisseur uniforme. L'ensemble était maintenu à l'horizontal pendant ~1 h pour permettre au gel Chelex-100 de commencer à se former. Par la suite, il était placé dans un four à une température de $40 \pm 2^{\circ}$ C pendant 45 à 60 min jusqu'à ce que le gel Chelex-100 soit complètement figé. Le gel Chelex-100 était alors immergé dans de l'eau ultra-pure pour son hydratation pour une période d'au moins 24 h. Durant cette période, il se gonflait d'eau pour atteindre une épaisseur approximative de 0,54-0,56 mm, après quoi aucune expansion ne se produit si le gel Chelex-100 est maintenu dans l'eau. Également, son contenu en eau atteignait ~95%. Contrairement au gel de diffusion, le gel Chelex-100 était entreposé dans de l'eau ultra-pure. L'eau ultra-pure n'était pas changée afin d'éviter des contaminations supplémentaires.

2.2.4 Montage d'un échantillonneur DGT

La procédure pour préparer un échantillonneur DGT était la suivante. Un gel Chelex-100 circulaire de 2,5 cm de diamètre était d'abord coupé au moyen d'un emporte-pièce en

Plexiglas (DGT Research Ltd.). Ensuite, il était étendu sur une plaque de Plexiglas propre en s'assurant que les grains de résine Chelex-100 étaient placés face vers le bas. La surface supérieure du gel Chelex-100 était alors complètement recouverte d'eau ultra-pure au moyen d'un flacon laveur propre. Une membrane filtrante « propre » était alors déposée sur la surface du gel Chelex-100 à l'aide d'une pince propre en PFE. Il est à noter que les membranes filtrantes étaient lavées au moyen de deux trempages successifs dans HNO₃ 1% (v/v) avant d'être rincées à plusieurs reprises dans de l'eau ultra-pure avant leur utilisation. Le gel Chelex-100 et la membrane filtrante se collaient ensemble. Ensuite, l'ensemble était retourné avec soin et il était glissé sur la base d'un échantillonneur DGT à piston propre. Un gel de diffusion circulaire de 2,5 cm de diamètre était ensuite coupé au moyen de l'emportepièce. La surface supérieure du gel Chelex-100 (celle qui présente maintenant les grains de résine) était alors complètement recouverte d'eau ultra-pure. Le gel de diffusion circulaire était glissé lentement avec l'aide de la pince sur le gel Chelex-100 et les deux gels adhéraient l'un à l'autre. Par la suite, une seconde membrane filtrante « propre » était déposée sur le dessus du gel de diffusion. On pressait légèrement sur l'ensemble pour éliminer l'eau excédentaire et pour favoriser le contact entre les deux gels. Enfin, une capsule avec fenêtre propre était soigneusement placée sur la base de l'échantillonneur DGT à piston en s'assurant qu'elle était horizontale. Une force était alors appliquée sur la capsule avec fenêtre jusqu'à ce qu'elle soit appuyée sur la base du piston. Lorsque les échantillonneurs DGT devaient être conservés pour un certain temps avant leur utilisation, ils étaient placés dans des sacs de plastique propre Whirl-Pak (Nasco) contenant quelques gouttes d'eau ultra-pure, scellés et déposés dans un réfrigérateur à une température de 4°C.

Il est à remarquer que les échantillonneurs DGT étaient montés sous une hotte à flux laminaire en utilisant des gants jetables en latex ou en PVC non-poudrés de grade laboratoire propre.

2.3 Vérifications en laboratoire de la technique DGT

Avant d'utiliser sur le terrain les échantillonneurs DGT, nous avons effectué certaines expériences au laboratoire pour nous familiariser avec la technique et pour nous assurer que nous la maîtrisions. Ces travaux, décrits ci-dessous, ont porté sur la détermination de facteurs d'élution (f_e) (voir section 2.3.1), la détermination de coefficients de diffusion dans les gels (D_g) (voir section 2.3.2), la mesure de la masse de métal accumulée (Q) en fonction de la concentration de la solution externe (C_b) (voir section 2.3.3) et du temps d'exposition (voir section 2.3.4) et la vérification de la contamination en métaux (voir section 2.3.5).

2.3.1 Détermination de facteurs d'élution

L'objectif de cette expérience consistait à déterminer les facteurs d'élution de Ni, Cu et Cd au moyen de l'élution en série. Des volumes (5 mL) de solutions externes de Ni (7,84 à 234 nM), Cu (3,15 à 225 nM) et Cd (0 à 232 nM), préparées à partir des nitrates de ces métaux, étaient placés dans des contenants propres (Savillex; capacité: 5 mL) en PFE. Un gel Chelex-100 (identique à ceux utilisés dans les échantillonneurs DGT) était ajouté à chaque bouteille agitée pendant 24 h (plateau agitateur; 300 rpm). Les gels Chelex-100 étaient ensuite récupérés et placés dans des petites bouteilles propres (Nalgene; capacité: 4 mL) en HDPE auxquelles on ajoutait 1 mL de HNO₃ 1 M pour l'élution. Après une agitation pendant ~12 h, les concentrations en Ni, Cu et Cd étaient déterminées dans les éluats acides de même que dans les solutions externes (avant et après l'expérience). Il est à noter que l'expérience a été conçue de façon à ce que la majorité des métaux initialement ajoutée en solution soit prise en charge par la résine incorporée dans le gel Chelex-100.

2.3.2 Détermination de coefficients de diffusion dans les gels

Les coefficients de diffusion de Ni, Cu et Cd ont été déterminés au moyen d'une cellule de diffusion (voir schéma à la figure 2.3). Cette cellule comprend deux compartiments en Plexiglas (A et B) de 350 mL séparés par une fenêtre circulaire (diamètre: 2 cm) dans laquelle on place un gel d'épaisseur connue qui devient alors la seule connexion entre les deux compartiments. Pour passer d'un compartiment à l'autre, les ions doivent diffuser à travers le gel de surface et d'épaisseur connues. Avant les expériences, les différentes composantes de la cellule de diffusion étaient rincées abondamment à l'eau ultra-pure après un trempage d'au moins 24 h dans un bain de HNO₃ 5% (v/v). La cellule était ensuite assemblée sous une hotte à flux laminaire. Lors de la détermination des coefficients de

diffusion, on s'assurait que les niveaux des solutions des deux côtés de la fenêtre étaient identiques et elles étaient mélangées par des agitateurs rotatifs en plastique. De plus, un couvercle en Plexiglas était posé sur chacun des compartiments de la cellule de diffusion pour minimiser l'évaporation et les contaminations provenant de l'air. La température était mesurée dans les deux compartiments avant et après les expériences de diffusion.



Figure 2.3: Représentation schématique d'une cellule de diffusion: (a) vue de côté d'une cellule de diffusion et (b) vue de face d'un compartiment d'une cellule de diffusion comprenant une fenêtre circulaire (diamètre: 2 cm).

Deux approches ont été utilisées pour déterminer les coefficients de diffusion. La première approche, basée sur une expérience décrite en détail par Tercier et Buffle (1996), consistait à mettre 300 mL d'une solution fraîche de NaNO₃ 0,1 M dans les deux compartiments. Des ajouts de Ni, Cu et/ou Cd (préparés à partir des nitrates de métaux) étaient ensuite faits dans le compartiment A pour atteindre des concentrations de 29,5 μ M en Ni, 29,9 μ M en Cu et 14,7 μ M en Cd ou seulement de 0,97 mM en Cd. Des échantillons (0,5 ou 1 mL) étaient prélevés à des intervalles de temps réguliers dans les deux compartiments, placés dans des petites bouteilles propres (Nalgene; capacité: 4 mL) en HDPE, acidifiés et analysés pour les

métaux. Cette expérience permettait de déterminer le coefficient de diffusion de l'ion (ou « tracer-diffusion coefficient » en anglais) (Li et Gregory; 1974; voir section 3.2.3). La seconde approche, basée sur une expérience décrite en détail par Zhang *et al.* (1998a), consistait à mettre 300 mL d'eau ultra-pure dans les deux compartiments. Un ajout de Cd (préparé à partir d'un chlorure de Cd) était ensuite fait dans le compartiment A pour atteindre une concentration de 0,99 mM en Cd. Des échantillons (0,5 mL) étaient prélevés à des intervalles de temps réguliers dans les deux compartiments, placés dans des petites bouteilles propres (Nalgene; 4 mL) en HDPE, acidifiés et analysés pour le métal. Cette expérience permettait de déterminer le coefficient de diffusion du sel (ou « salt-diffusion coefficient » en anglais) (Li et Gregory; 1974; voir section 3.2.3).

Il est à noter que des gels de diffusion de 0,89-0,93 mm d'épaisseur ont été utilisés pour ces expériences.

2.3.3 Mesure de la masse de métal accumulée en fonction de la concentration de métal dans la solution externe

Cette expérience avait pour objectif de valider les équations 1.3 à 1.5, c'est-à-dire de vérifier, pour les échantillonneurs DGT, la proportionnalité entre la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 (Q) et la concentration de métal dans la solution externe (C_b). Des échantillonneurs DGT préparés comme décrit à la section 2.2.4 ont été exposés pendant 6 h dans des récipients cylindriques (diamètres: 18,3 et 21,6 cm; capacités: 5 et 7,5 L) en PP à 4-5 L de solutions externes de Ni (46,0 à 182 nM), Cu (46,5 à 182 nM) et Cd (47,7 à 193 nM) préparées à partir des nitrates de métaux et dont la force ionique était ajustée à 0,01 M avec NaNO₃. Deux épaisseurs totales de diffusion (gel de diffusion + membrane filtrante; 0,55 et 1,04 mm) étaient utilisées de façon à vérifier l'importance de la DBL. Pendant l'expérience, les échantillonneurs DGT étaient retirés des solutions externes et rincés abondamment à l'eau ultra-pure. Par la suite, les gels Chelex-100 étaient récupérés, placés dans des petites bouteilles propres (Nalgene; capacité: 4 mL) en HDPE, élués avec 1 mL de HNO₃ 1 M en agitant pour la nuit (plateau-agitateur; 300 rpm). Les concentrations

en Ni, Cu et Cd étaient déterminées dans les éluats acides de même que dans les solutions externes (avant et après l'expérience).

2.3.4 Mesure de la masse de métal accumulée en fonction du temps d'exposition

Ces expériences avaient pour objectif de valider les équations 1.3 à 1.5, c'est-à-dire de vérifier, pour des échantillonneurs DGT, la proportionnalité entre la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 (Q) et le temps d'exposition à une solution externe. Des échantillonneurs DGT préparés comme décrit à la section 2.2.4 ont été exposés pendant des temps variables (1 à 7 h) dans un récipient cylindrique (diamètre: 21,6 cm; capacité: 7,5 L) en PP à 6 L de solutions externes de Ni (98,0 à 98,7 nM), Cu (91,5 à 91,8 nM) et Cd (102 nM) préparées à partir des nitrates de métaux et dont la force ionique était ajustée à 0,01 M avec $NaNO_3$. Les épaisseurs totales de diffusion (gel de diffusion + membrane filtrante) utilisées étaient, soit de 1,00 mm, soit de 0,85 mm. Pendant l'expérience, les solutions externes étaient mélangées (plaque rotative; 250 rpm). À la fin de l'expérience, les échantillonneurs DGT étaient retirés des solutions externes et rincés abondamment à l'eau ultra-pure. Par la suite, les gels Chelex-100 étaient récupérés, placés dans des petites bouteilles propres (Nalgene; capacité: 4 mL) en HDPE, élués avec 1 mL de HNO₃ 1 M en agitant pour la nuit (plateau-agitateur; 300 rpm). Les concentrations en Ni, Cu et Cd étaient déterminées dans les éluats acides de même que dans les solutions externes (avant et après les expériences).

2.3.5 Vérification de la contamination en métaux

Au cours du déroulement des expériences en laboratoire avec les échantillonneurs DGT, nous avons observé des contaminations en métaux dans les témoins analytiques. Nous avons alors élaboré quelques expériences pour nous permettre d'identifier la source de cette contamination. Elles sont regroupées ci-dessous.

<u>Première expérience</u>: Pour déterminer l'origine de la contamination en métaux, nous avons élué des gels Chelex-100 (en triplicata): i) immédiatement après leur hydratation;

 ii) après qu'ils aient été placés seuls pendant 6 h sur des échantillonneurs DGT à piston (c'est-à-dire sans membrane filtrante ni gel de diffusion);

iii) après qu'ils aient été placés pendant 6 h dans un montage normal DGT (comme décrit à la section 2.2.4);

iv) après qu'ils aient été placés pendant 48 h dans un montage normal DGT (comme décrit à la section 2.2.4).

Après avoir conclu (voir la section 3.2.6) que la principale source de contamination en métaux était les membranes filtrantes utilisées (Whatman et Millipore), une seconde expérience a été entreprise.

<u>Seconde expérience</u>: Pour déterminer s'il était possible de diminuer la concentration en métaux émanant des membranes filtrantes par un traitement acide (comme décrit à la section 2.2.4), nous avons élué des gels Chelex-100 (en triplicata):

i) après qu'ils aient été placés pendant 6 h dans un montage normal DGT sans membranes filtrantes;

ii) après qu'ils aient été placés pendant 6 h dans un montage normal DGT avec des membranes filtrantes Millipore (sans traitement);

iii) après qu'ils aient été placés pendant 6 h dans un montage normal DGT avec membranes filtrantes Millipore (avec traitement comme décrit à la section 2.2.4);

iv) après qu'ils aient été placés pendant 6 h dans un montage normal DGT avec des membranes filtrantes Whatman (sans traitement);

v) après qu'ils aient été placés pendant 6 h dans un montage normal DGT avec membranes filtrantes Whatman (avec traitement comme décrit à la section 2.2.4).

Des gels de diffusion de 0,91 mm ont été utilisés pour les deux expériences. Les gels Chelex-100 étaient élués avec 1 mL de HNO₃ 1 M dans des bouteilles propre (Nalgene; capacité: 4 mL) en HDPE. Les concentrations en Ni, Cu et Cd ont été déterminées dans les éluats acides de même que dans HNO₃ 1 M utilisé pour l'élution.

2.4 Mesure avec la technique DGT et la dialyse in situ en milieu lacustre

Des échantillonneurs DGT et des dialyseurs in situ ont été déployés simultanément en milieu lacustre dans trois lacs oligotrophes du Bouclier Canadien: Tantaré (réserve écologique de Tantaré; 47°03'N 71°32'O), Pussort (47°02'N 72°04'O; ZEC Batiscan Neilson) et Cochon (46°59'N 72°03'O; ZEC Batiscan Neilson). Ces trois lacs ont été choisis d'après les données de pH et de concentrations de carbone organique dissous (COD) rapportées par D'Arcy (1993) (voir tableau 2.1). On visait des lacs de pH bas, afin de mesurer facilement les concentrations de métaux traces et de COD variables afin d'estimer son influence sur la mesure de métaux par la technique DGT; les interactions entre les métaux et le COD devenant moins importantes dans les lacs de bas pH. Nous voulions aussi installer les échantillonneurs DGT à des profondeurs où l'oxygène dissous était présent; les profils d'oxygène dissous présentés par D'Arcy (1993) nous ont été utiles à cette fin. L'objectif de ces expériences était de comparer les résultats obtenus avec les deux techniques afin d'obtenir des informations sur la spéciation de Ni, Cu et Cd en milieu lacustre et d'estimer la DBL. Trois campagnes ont eu lieu.

Tableau 2.1: Données physico-chimiques pour les lacs étudiés (tirées deD'Arcy (1993)).

Lac	рН	[COD] (mg·L ⁻¹)	[O ₂] dissous dans l'hypolimnion
Cochon	5,06 ± 0,26	7,49 ± 1,58	non
Pussort	$5,25 \pm 0,20$	4,27 ± 0,77	non
Tantaré	5,62 ± 0,37	2,28 ± 0,30	oui

Note: Valeurs intégrées sur la colonne d'eau.

<u>Première campagne</u>: Cette campagne a eu lieu au lac Tantaré. Dix-huit échantillonneurs DGT (neuf dans l'épilimnion à 2 m de profondeur et neuf dans l'hypolimnion à 12 m de profondeur) ont été placés sur un câble de nylon tendu entre une masse au fond du lac et une bouée en surface. Six dialyseurs in situ ont aussi été installés à chacune de ces profondeurs sur trois câbles de nylon à proximité des échantillonneurs DGT. Les échantillonneurs DGT et les dialyseurs in situ ont été déployés le 31 juillet 1998 et retirés le 3 août 1998 après 95 h d'exposition. L'eau (~50 mL) dans les dialyseurs in situ était versée dans des bouteilles propres (Nalgene; capacité: 60 mL) en HDPE pré-acidifiés (1 mL de HNO₃ 1 M) en enlevant les bouchons sur les valves en PFE.

Deuxième campagne: Cette campagne a eu lieu aux lacs Pussort et Cochon. Pour chaque lac, neuf échantillonneurs DGT ont été placés dans l'épilimnion à 2 m sous la surface sur un câble de nylon tendu entre une masse au fond du lac et une bouée en surface. Également, trois dialyseurs in situ ont été installés à cette profondeur sur trois câbles de nylon à proximité des échantillonneurs DGT. Les échantillonneurs DGT et les dialyseurs in situ ont été déployés le 14 septembre 1998 et retirés le 18 septembre 1998 après 96 h d'exposition. Une partie de l'eau (~25 mL) dans les dialyseurs in situ était versée dans des bouteilles propres (Nalgene; capacité: 60 mL) en HDPE pré-acidifiés (0,5 mL de HNO₃ 1 M) en enlevant les bouchons sur les valves en PFE. L'autre partie (~10 mL) était versée dans des bouteilles propres et opaques (capacité: 4 mL) en verre pour des mesures de COD au laboratoire. L'excédent était utilisé pour une mesure sur place du pH.

Pour les deux premières campagnes, trois réplicata d'une série d'échantillonneurs DGT dont les épaisseurs totales de diffusion étaient de 0,14-0,15, 0,66-0,68 et 1,05-1,08 mm (membrane filtrante avec/sans gel de diffusion) étaient déployées dans les lacs étudiés. Les trois échantillonneurs DGT d'une même série étaient montés sur une plaquette de PFE trouée dont les trous circulaires avaient le diamètre du piston de l'échantillonneur DGT. Les montages plaque de PFE-échantillonneurs DGT étaient transportés sur le terrain dans des bouteilles propres à col large de 1 L en HDPE contenant ~5 mL d'eau ultra-pure. Sur le terrain, ils étaient attachés directement au câble en nylon. Lors de leur récupération, les échantillonneurs DGT étaient laissés sur leur plaquette en PFE, rincés à l'eau ultra-pure et placés à nouveau dans leur contenant propre en HDPE pour leur transport jusqu'au laboratoire. Des échantillonneurs DGT témoins ont été conservés au laboratoire pendant toute la durée de l'exposition. Un témoin de l'échantillonnage des dialyseurs in situ a également été préparé sur le terrain. Il consistait à reproduire l'échantillonnage des dialyseurs in situ en transvidant 50 mL d'eau ultra-pure contenue dans une bouteille propre (Nalgene; capacité: 60 mL) en HDPE à une autre bouteille de même type pré-acidifiée (1 mL de HNO₃ 1 M). Des profils de température ont été mesurés à chaque visite sur le terrain. Également, des mesures de O₂ dissous ont été effectuées pour s'assurer que les échantillonneurs DGT et dialyseurs in situ déployés étaient en milieu oxique.

Troisième campagne: Cette campagne a eu lieu au lac Tantaré, couplée à des visites que C. Alfaro de la Torre y effectuait pour ses travaux de doctorat. Dix-sept échantillonneurs DGT et quinze dialyseurs in situ ont été placés à différentes profondeurs sur un même câble de nylon tendu entre une masse au fond du lac et une bouée en surface. Les échantillonneurs DGT et les dialyseurs in situ ont été installés le 1 octobre 1998 et retirés le 15 octobre 1998 après 14 jours d'exposition. L'augmentation de la durée d'exposition des échantillonneurs DGT (14 jours pour cette troisième campagne comparativement à 95-96 h pour les deux premières campagnes d'échantillonnage) a permis d'améliorer entre autres la limite de détection pour Cu. Ils étaient fixés au câble en nylon par des attaches en plastique. Pour cette campagne, les échantillonneurs DGT déployés dans ce lac présentaient seulement une épaisseur totale de diffusion de 0,99 mm (gel de diffusion + membrane filtrante). Les dialyseurs in situ étaient échantillonnés en perçant la membrane filtrante avec une pipette de 5 mL ayant un embout propre et en disposant des échantillons (3 mL) dans des bouteilles propres (Nalgene: capacité: 4 mL) en HDPE pré-acidifiées (45 µL de HNO₃ 10% (v/v)). Pour chaque profondeur, trois échantillons étaient récoltés par dialyseur in situ. Des échantillons provenant des dialyseurs in situ étaient aussi récoltés pour des analyses de pH. carbone organique dissous (COD), carbone inorganique dissous (CID), Fe, Mn, Ca, Mg, Cd, Cl, SO₄⁻² et de NO₃⁻. Lors de leur récupération, les échantillonneurs DGT étaient rincés à l'eau ultra-pure et placés dans des sacs en plastique propres Whirl-Pak (Nasco) pour leur

transport jusqu'au laboratoire. Deux échantillonneurs DGT témoins ont été conservés au laboratoire pendant toute la durée de l'exposition. Deux autres échantillonneurs DGT témoins ont été amenés sur le terrain dans un sac de plastique propre qui a été ouvert sur le terrain. Ils ont été gardés au laboratoire par la suite pendant toute la durée de l'exposition. Plusieurs témoins des dialyseurs in situ ont également été préparé sur le terrain. Ils consistaient à reproduire l'échantillonnage de dialyseurs in situ en pipettant 3 mL d'eau ultra-pure contenue dans un bouteille propre de 100 mL en PFE à des petites bouteilles propres (Nalgene; capacité: 4 mL) en HDPE pré-acidifiées (45 μ L de HNO₃ 10% (v/v)). Des profils de température et de O₂ dissous ont été mesurés à chaque visite sur le terrain.

Pour les trois campagnes d'échantillonnage, immédiatement à leur arrivée au laboratoire, les gels Chelex-100 étaient récupérés des échantillonneurs DGT, placés dans des petites bouteilles propres (Nalgene; capacité: 4 mL) en HDPE, élués avec 1 mL de HNO₃ 1 M en agitant pour la nuit (plateau-agitateur; 300 rpm). Les concentrations en Ni, Cu et Cd étaient déterminées dans les éluats acides (gels Chelex-100) de même que dans les échantillons provenant des dialyseurs in situ.

2.5 Analyses chimiques

Le tableau 2.2 résume l'ensemble des analyses chimiques effectuées lors des expériences au laboratoire et en milieu naturel; il présente les paramètres, l'origine des échantillons et l'appareillage utilisé.

Les programmes de températures pour les analyses de Ni, Cu et Cd par GFAAS sont présentés en annexe (tableaux 6.1 à 6.4 de la section 6.1).

Paramètre	Origine des échantillons	Appareillage
Eau tritiée	Eau ultra-pure additionnée	Compteur à scintillations (Wallac;
(³ H ₂ O)	d'eau tritiée (³ H ₂ O)	modèle WinSpectral α/β 1414)
Cadmium-109	Eau ultra-pure additionnée de	Compteur gamma (Wizard; modèle
(¹⁰⁹ Cd)	cadmium-109 (¹⁰⁹ Cd)	1480)
Nitrate (NO ₃ ⁻) et	Échantillons d'eau naturelle	Chromatographe ionique (Dionex;
chlorure (Cl ⁻)	(dialyse in situ)	modèle DX-300)
Ca	Échantillons d'eau naturelle	Spectromètre d'absorption atomique à la
	(dialyse in situ)	flamme (Varian; modèle SpectrAA-20)
Ni, Cu et Cd	Solutions externes	Spectromètre d'émission au plasma
(concentrations	d'expériences avec la cellule	(ICP) (Thermo Jarrell Ash Corporation;
élevées)	de diffusion	modèle AtomScan 25) et nébulisateur
		ultrasonique (CETAC Technologies Inc.;
		modèle U-5000 AT+)
Ni, Cu et Cd	Éluats acides (gels Chelex-	Spectromètre d'absorption atomique
(faibles	100), solutions externes	avec fournaise au graphite (Perkin-Elmer;
concentrations)	d'expériences, échantillons	modèle SIMAA 6000)
	d'eau naturelle (dialyse in	
	situ)	
pН	Échantillons d'eau naturelle	pH-mètre (Hanna Instruments; modèle
		HI 9025) et électrode de pH (Hanna
		Instruments; modèle HI 1230)
Carbone	Échantillons d'eau naturelle	Spectrophotomètre UV-Visible (Milton
organique		Roy Company; modèle Spectronic 601)
dissous (COD)		et analyseur de carbone organique
		dissous (Shimadzu; modèle TOC-5000A)
Température et	Mesures directes en milieu	Analyseur d'oxygène dissous et de
O ₂ dissous	naturel	température (YSI Inc.; modèle 50B)

Tableau 2.2: Paramètre, origine des échantillons et appareillage utilisé pour réaliser les analyses chimiques.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Équilibration in situ des dialyseurs

Les résultats des deux expériences réalisées au lac Tantaré pour déterminer l'équilibration in situ d'ions majeurs (Ca⁺², NO₃⁻ et Cl⁻) et d'isotopes radioactifs (³H₂O et ¹⁰⁹Cd) présents initialement dans des dialyseurs sont illustrés dans les figures 3.1 à 3.3. Les résultats bruts sont présentés dans les annexes (tableaux 6.5 et 6.6 de la section 6.2).

L'échange des ions présents initialement dans la cavité d'un dialyseur in situ avec la solution externe peut être modélisé si on suppose que la solution externe et la solution interne sont bien agitées. La diffusion à travers la membrane filtrante devient alors l'étape limitante (Brandl et Hanselmann, 1991; Davison *et al.*, 1998). La variation de masse d'un soluté dans la cavité d'un dialyseur in situ (dQ/dt; mol·s⁻¹), due à la diffusion du soluté vers l'extérieur à travers la membrane filtrante, est donnée par:

$$\frac{\mathrm{dQ}}{\mathrm{dt}} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{F} \tag{3.1}$$

qu'on peut aussi écrire:

$$\frac{\mathrm{dC}}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathbf{A} \cdot \mathbf{F}}{\mathrm{V}} \tag{3.2}$$

où

A est la surface de la membrane filtrante exprimée en cm²;

V est le volume de la cavité d'un dialyseur in situ exprimé en cm³;

dC/dt est la variation de la concentration du soluté dans la cavité d'un dialyseur in situ exprimée en mol·cm⁻³·s⁻¹.

Le flux (F; mol·cm⁻²·s⁻¹), décrit par la première loi de diffusion de Fick, peut s'exprimer par l'équation suivante:

$$\mathbf{F} = -\mathbf{D}\frac{\mathrm{d}\mathbf{C}}{\mathrm{d}\mathbf{x}} \tag{3.3}$$

où

dx (= γ) est ici l'épaisseur de la membrane filtrante exprimée en cm.

En combinant les équations 3.2 et 3.3, on obtient:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{A \cdot D}{V \cdot \gamma} (C - C_{ext})$$
(3.4)

où

 C_{ext} est la concentration du soluté dans la solution externe (dans le lac) exprimée en molcm⁻³.

En intégrant l'équation 3.4 pour la condition $C = C^0$ à t = 0, on obtient:

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}_{\text{ext}} + (\mathbf{C}^0 - \mathbf{C}_{\text{ext}}) \cdot \mathbf{e}^{-\mathbf{A} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\gamma}}$$
(3.5)

Les courbes sur les figures 3.1 à 3.3 correspondent à un ajustement avec l'équation 3.5. On remarque que l'ajustement est excellent dans tous les cas. Les valeurs des exposants obtenus par ajustement nous permettent de déterminer les coefficients de diffusion expérimentaux $(D_{dialyse})$ pour les différents solutés et de les comparer avec les coefficients de diffusion de ces solutés dans l'eau (D; Li et Gregory, 1974) (tableau 3.1).

Tableau 3.1: Comparaison des coefficients de diffusion expérimentaux $(D_{dialyse})$ de Ca⁺², NO₃⁻ et Cl⁻ avec ceux de ces ions dans l'eau (D) pour la température de l'eau du lac Tantaré (18°C) lors de l'expérience.

Soluté	$D_{\text{dialyse}} \left(10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\right)$	$D (10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})^{a}$	$D_{dialyse}/D$
Ca ⁺²	1,57	6,73	0,23
NO ₃	2,04	16,1	0,13
Cl	2,19	17,1	0,13

^a Valeurs tirées de Li et Gregory (1974).



Figure 3.1: Concentrations d'ions majeurs en fonction du temps dans la cavité d'un dialyseur in situ déployé dans le lac Tantaré: (a) Ca^{+2} ; (b) NO_3^- et (c) Cl⁻. Les symboles représentent les mesures expérimentales; les courbes correspondent à un ajustement avec l'équation 3.5.



Figure 3.2: Activités de l'eau tritiée (${}^{3}H_{2}O$) en fonction du temps dans la cavité de trois dialyseurs in situ déployés dans le lac Tantaré: (a) dialyseur n°1, (b) dialyseur n°2 et (c) dialyseur n°3. Les symboles représentent les mesures expérimentales; les courbes correspondent à un ajustement avec l'équation 3.5.

Le tableau 3.1 montre que le rapport $D_{dialyse}/D$ varie entre 0,13 et 0,23. Les valeurs de $D_{dialyse}$ plus faibles que celles de D peuvent s'expliquer de diverses façons:

1. L'agitation n'est pas suffisante pour assurer un mélange complet de la solution dans la cavité du dialyseur in situ. Le gradient dC/dx serait donc plus faible que supposé;

2. Il y a présence d'une DBL dont l'épaisseur est non-négligeable des deux côtés de la membrane filtrante due à une agitation insuffisante;

3. Le coefficient de diffusion des solutés dans la membrane filtrante est plus faible que dans l'eau;

4. La co-diffusion des ions peut changer la valeur effective de leur coefficient de diffusion. Pour que la loi de l'électroneutralité soit respectée, la vitesse de diffusion des ions lents qui co-diffusent avec des ions rapides sera accélérée et vice-versa (Li et Gregory, 1974). C'est probablement la raison pour laquelle le rapport $D_{dialyse}/D$ est plus grand pour Ca⁺² (ion lent) que pour Cl⁻ ou NO₃⁻ (ions rapides) (tableau 3.1).



Figure 3.3: Activités du cadmium-109 (¹⁰⁹Cd) en fonction du temps dans la cavité de trois dialyseurs in situ déployés dans le lac Tantaré: (a) dialyseur n°1, (b) dialyseur n°2 et (c) dialyseur n°3. Les symboles représentent les mesures expérimentales; les courbes correspondent à un ajustement avec l'équation 3.5.

L'équation 3.5 montre que, rigoureusement, l'équilibre n'est jamais atteint parfaitement entre la solution externe et la cavité d'un dialyseur in situ. Par contre, il est possible de calculer le temps nécessaire pour que la concentration à l'intérieur de la cavité atteigne un pourcentage donné de celle à l'extérieur au moyen de l'équation 3.5. D'ailleurs, cette équation nous montre que ce temps est fonction de la géométrie de la cavité (surface et volume), de l'épaisseur de la membrane filtrante, de la concentration externe et de la concentration interne de soluté ainsi que du coefficient de diffusion du soluté. À titre d'exemple, si on considère le cas du Cl⁻, pour les conditions de l'expérience, il faudrait 10,6 h pour que C atteigne $1,11C_{ext}$, 11,8 h pour qu'elle atteigne $1,05C_{ext}$ et 14,4 h pour qu'elle atteigne $1,01C_{ext}$. Ces calculs montrent que l'équilibration des dialyseurs in situ dans la colonne d'eau est rapide.

De la même façon, on peut calculer le temps nécessaire pour qu'une contamination introduite par inadvertance durant la préparation d'un dialyseur disparaisse à toute fin pratique lors de son déploiement en milieu naturel. Par exemple, prenons le cas d'une contamination en Cd de 10^{-6} M (= C⁰) dans la cavité alors que la concentration en Cd dissous dans le lac Tantaré est de 0,3 nM (= C_{ext}; C. Alfaro de la Torre, communication personnelle). L'équation 3.5 nous permet de calculer, en prenant D_{dialyse}/D = 0,23 pour Cd, qu'il faudrait 25,5 h pour que le niveau de la contamination diminue jusqu'à 1,11C_{ext}. Ces calculs illustrent un des avantages de la dialyse in situ.

3.2 Vérification en laboratoire de la technique DGT

3.2.1 Facteurs d'élution

La première vérification effectuée en laboratoire de la technique DGT a été la détermination des facteurs d'élution pour Ni, Cu et Cd (f_e dans l'équation 1.7). Cette expérience, décrite en détail à la section 2.3.1, a été réalisée en utilisant HNO₃ 1 M comme éluant. Les figures 3.4a, 3.4b et 3.4c présentent respectivement les masses de Ni, Cu et Cd éluées en fonction des masses de ces métaux accumulées dans des gels Chelex-100. Les résultats bruts sont présentés dans les annexes (tableau 6.7 de la section 6.2). Les valeurs expérimentales de f_e sont de 0,80 pour Ni, 0,82 pour Cu et 0,79 pour Cd. Les facteurs d'élution (tableau 3.2) que nous avons déterminé en laboratoire sont semblables à ceux obtenus par Zhang et Davison (1995). Par conséquent, un facteur d'élution de 0,8 pour Ni, Cu et Cd a été adopté pour l'ensemble de nos travaux avec la technique DGT.



Figure 3.4: Récupération de gels Chelex-100 par élution en série: (a) Ni, (b) Cu et (c) Cd. La pente donne le facteur d'élution (f_e) .

Tableau 3.2: Comparaison des facteurs d'élution (f_e) pour Ni, Cu et Cd déterminés par élution en série (moyenne ± écart-type; n = 18).

Métal	f _c (%)	f _c (%)	
		(Zhang et Davison, 1995)	
Ni	80,0 ± 0,9	81,6 ± 6,9	
Cu	82 ± 1	79,3 ± 6,4	
Cd	79 ± 1	83,9 ± 2,7	

Le groupe de recherche de Davison a utilisé dans le passé HNO₃ 2 M (Zhang et Davison, 1995; Zhang *et al.*, 1996) pour éluer les gels Chelex-100 et se sert maintenant de HNO₃ 1 M (Zhang *et al.*, 1998b). D'après H. Zhang (communication personnelle), l'utilisation de l'une ou l'autre des concentrations en HNO₃ n'influence pas l'élution. D'ailleurs, Zhang et

43

Davison (1995) ont même indiqué qu'elle ne variait pas lorsque la concentration en HNO_3 était augmentée à 3 M. Par conséquent, à partir de ces observations, nous avons choisi d'utiliser HNO_3 1 M comme éluant acide des gels Chelex-100 pour l'ensemble de nos travaux avec la technique DGT.

3.2.2 Problèmes rencontrés

La préparation et l'utilisation des échantillonneurs DGT demandent un certain doigté qui ne s'acquiert qu'avec l'expérience, après avoir commis des erreurs. Dans cette section, nous décrivons certains problèmes auxquels nous avons été confrontés lors de nos travaux avec la technique DGT. Les résultats de ces expériences ratées ne sont cependant pas présentés pour une question d'espace.

Au cours de nos premières expériences où nous avons suspendu des échantillonneurs DGT dans des solutions externes contenant des concentrations de métaux connues, nous avons observé que les masses de métal accumulées par la résine Chelex-100 étaient beaucoup plus faibles que prévues. Un examen attentif des différentes étapes de montage des échantillonneurs DGT nous a permis d'identifier que c'était probablement dû à la présence de micro-bulles d'air emprisonnées entre le gel Chelex-100 et le gel de diffusion. Ceci peut vraisemblablement se produire lorsque les gels ne sont pas suffisamment humides (par exemple, s'ils ont l'occasion de s'assécher un peu sous une hotte à flux laminaire). Le gel Chelex-100 n'a pas une surface complètement lisse, dû à la présence de petits grains de résine. Si les interstices entre les grains de résine ne sont pas remplis d'eau lors du montage, on peut facilement emprisonner de petites bulles d'air lorsqu'on glisse le gel de diffusion. Nous avons résolu ce problème en ajoutant régulièrement de l'eau ultra-pure avec un flacon laveur sur les gels Chelex-100 lors du montage des échantillonneurs DGT.

Également, nous avons eu quelques problèmes à un certain moment avec des échantillonneurs DGT témoins dont les concentrations de métaux étaient très élevées. Suite à quelques analyses chimiques, nous en sommes arrivé à la conclusion que la source de contamination en métaux était probablement la solution acrylamide 30% (m/v) (Boehringer Mannheim Corporation; Page I) utilisée dans la préparation des gels Chelex-100 et des gels de diffusion. Pour remédier à ce problème, nous avons décidé de préparer en laboratoire nos solutions d'acrylamide 30% (m/v) à partir d'acrylamide solide de grande pureté (comme décrit aux sections 2.2.1.1 et 2.2.1.2) plutôt que d'utiliser des solutions commerciales déjà préparées. Il est à noter qu'il faut être prudent lors de la manipulation de l'acrylamide (solide ou en solution) puisqu'il est très toxique via l'absorption par la peau ou par l'inhalation. D'ailleurs, il peut causer des irritations de la peau et des dérèglements du système nerveux central. L'utilisation de gants est essentielle.

3.2.3 Coefficients de diffusion dans les gels

Dans leur publication originale sur la technique DGT, Davison et Zhang (1994) mentionnent que les petits ions diffusent librement dans le gel et que leurs coefficients de diffusion dans le gel (D_g) sont identiques à ceux dans l'eau (D; Li et Gregory, 1974). Lors d'expériences où nous avons suspendu des échantillonneurs DGT dans des solutions externes contenant des concentrations de métaux connues, nous avons observé que les masses de métal accumulées par la résine Chelex-100 étaient variables d'un lot d'AcrylAide à l'autre. Ces observations nous ont fait soupçonner que D_g variait d'un lot d'AcrylAide à l'autre. Après avoir communiqué avec le groupe de recherche de Davison, H. Zhang a réalisé quelques expériences de diffusion avec des gels préparés à partir de lots différents d'AcrylAide et confirmé nos soupçons (communication personnelle). Tout ceci nous a amené à déterminer à trois reprises les coefficients de diffusion des métaux étudiés dans les gels en utilisant une cellule de diffusion (voir section 2.3.2). Nous avons adopté deux approches qui nous permettaient d'obtenir, soit le coefficient de diffusion du sel, soit le coefficient de diffusion de l'ion.

Pour la première expérience de diffusion réalisée avec un gel préparé à partir du second lot d'AcrylAide (voir section 2.3.2), nous avons placé une solution de $CdCl_2$ dans le compartiment A et de l'eau ultra-pure dans le compartiment B d'une cellule à diffusion. Dans ce cas, le coefficient de diffusion que l'on peut déterminer est celui du sel ($D_{g,s}$) parce

que, d'après la condition d'électroneutralité, les deux ions (Cd⁺² et Cl⁻) doivent diffuser à la même vitesse (Li et Gregory, 1974). Les ions Cl⁻ augmentent la vitesse de diffusion de Cd⁺² alors que ces derniers ions ralentissent la vitesse de diffusion de Cl⁻. Le coefficient de diffusion $D_{g,s}$ est relié à la diminution de la concentration de Cd dans le compartiment A où à l'accroissement de sa concentration dans le compartiment B (dC/dt; mol·cm⁻³·s⁻¹) dans le temps selon l'équation suivante:

$$D_{g,s} = \frac{V}{A} \frac{\Delta g}{C} \frac{dC}{dt}$$
(3.6)

où

V est le volume de solution dans le compartiment A exprimé en cm³;

A est la surface du gel exprimée en cm²;

 Δg est l'épaisseur du gel exprimée en cm;

C est la concentration de l'ion dans le compartiment A exprimée en mol·cm⁻³.

Le coefficient de diffusion du sel est relié aux coefficients de diffusion du cation, soit Cd^{+2} (D_c; cm²·s⁻¹), et de l'anion, soit Cl⁻ (D_a; cm²·s⁻¹), par la relation mathématique suivante (Li et Gregory, 1974):

$$\mathbf{D}_{s} = \frac{\left(\left| \mathbf{Z}_{c} \right| \cdot \mathbf{C}_{c} + \left| \mathbf{Z}_{a} \right| \cdot \mathbf{C}_{a} \right) \cdot \mathbf{D}_{c} \cdot \mathbf{D}_{a}}{\left| \mathbf{Z}_{c} \right| \cdot \mathbf{C}_{c} \cdot \mathbf{D}_{c} + \left| \mathbf{Z}_{a} \right| \cdot \mathbf{C}_{a} \cdot \mathbf{D}_{a}}$$
(3.7)

où

 $|Z_c|$ et $|Z_a|$ sont les charges respectives du cation et de l'anion en valeurs absolues; C_c et C_a sont les concentrations respectives du cation et de l'anion exprimées en normalité. La figure 3.5 présente la variation de la concentration en Cd dans le compartiment B d'une cellule de diffusion en fonction du temps pour une expérience de diffusion avec un gel préparé à partir du second lot d'AcrylAide. Les résultats bruts sont présentés dans les annexes (tableau 6.8 de la section 6.2).



Figure 3.5: Variation de la concentration en Cd dans le compartiment B d'une cellule de diffusion en fonction du temps pour une expérience de diffusion du sel CdCl₂ avec un gel préparé à partir du second lot d'AcrylAide.

Après avoir déterminé la pente (dC/dt) de la droite expérimentale présentée à la figure 3.5, nous avons calculé le coefficient de diffusion du sel dans le gel ($D_{g,s}$) au moyen de l'équation 3.6. Cette valeur expérimentale est comparée dans le tableau 3.3 avec le coefficient de diffusion du sel dans l'eau (D_s). Ce dernier a été déterminé au moyen de l'équation 3.7 en utilisant les coefficients de diffusion des ions Cd⁺² et Cl⁻ tirés de Li et Gregory (1974) qui étaient auparavant corrigés pour la température avec l'équation suivante (Zhang et Davison, 1995):

$$\log D_{\rm T} = \frac{1,37023 \cdot (T-25) + 8,36 \times 10^{-4} \cdot (T-25)^2}{109 + T} + \log \frac{D_{25} \cdot (273 + T)}{298}$$
(3.8)

où

 D_T est le coefficient de diffusion de l'ion à la température désirée exprimé en cm²·s⁻¹;

 D_{25} est le coefficient de diffusion de l'ion à 25°C tiré de Li et Gregory (1974) et exprimé en cm²·s⁻¹;

T est la température exprimée en °C.

Le tableau 3.3 montre que la valeur expérimentale de $D_{g,s}$ est plus faible que la valeur de D_s déterminée à partir des coefficients de diffusion tirés de Li et Gregory (1974) et corrigés pour la température. Le rapport $D_{g,s}/D_s = 0,79$ que nous obtenons est beaucoup plus faible que le rapport unitaire rapporté dans les publications du groupe de recherche de Davison (Davison et Zhang, 1994; Davison *et al.*, 1994).

Tableau 3.3: Comparaison des coefficients de diffusion de Ni, Cu et Cd pour des gels

 préparés à partir de lots différents d'AcrylAide.

Lot d'AcrylAide	Métal	T (°C)	$D_{g} (10^{-6} \text{ cm}^{2} \cdot \text{s}^{-1})$	$D (10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})^a$	D _g /D
Second	Cd	19,3	8,51 ^b	10,8 ^b	0,79
Premier	Cd	20,2	6,08	6,28	0,97
Second	Cd	21,0	4,66	6,42	0,73
	Cu	21,0	4,55	6,56	0,69
	Ni	21,0	4,33	6,08	0,71

^a Valeurs tirées de Li et Gregory (1974) et corrigées pour la température au moyen de l'équation 3.8.

^b Coefficients de diffusion du sel (D_s). Les autres valeurs correspondent à des coefficients de diffusion des ions.

Ces résultats nous ont amené à comparer les coefficients de diffusion dans des gels préparés avec les deux lots d'AcrylAide. Pour les deux expériences de diffusion effectuées subséquemment (voir la section 2.3.2), nous avons placé une même solution de NaNO₃ 0,1 M dans les compartiments A et B de la cellule de diffusion. Les métaux traces dont on voulait mesurer le coefficient de diffusion étaient ensuite ajoutés à beaucoup plus faible concentration (~1 mM de Cd dans une expérience et ~10 à 30 μ M de Ni, Cu et Cd dans une autre expérience) dans le compartiment A. D'après Li et Gregory (1974), cet arrangement nous permet d'obtenir, avec l'équation 3.6 (où on remplace D_{gs} par D), le coefficient de diffusion du traceur (« tracer-diffusion coefficient » en anglais) dont la valeur est identique à celle de l'ion (« self-diffusion coefficient » en anglais). Dans une expérience réalisée avec un gel préparé à partir du premier lot d'AcrylAide, nous avons étudié la diffusion de Cd. Dans une autre expérience effectuée avec un gel préparé à partir du second lot d'AcrylAide, nous avons étudié la diffusion de Ni, Cu et Cd. Les figures 3.6 et 3.7 montrent les variations de concentrations en Ni, Cu et Cd dans le compartiment B d'une cellule de diffusion en fonction du temps pour des expériences de diffusion avec des gels préparés à partir de lots différents d'AcrylAide. Les résultats bruts sont présentés dans les annexes (tableaux 6.9 et 6.10 de la section 6.2).



Figure 3.6: Variation de la concentration en Cd dans le compartiment B d'une cellule de diffusion en fonction du temps pour une expérience de diffusion (traceur) avec un gel préparé à partir du premier lot d'AcrylAide.

Après avoir déterminé les pentes (dC/dt) des droites expérimentales présentées aux figures 3.6 et 3.7, nous avons calculé les coefficients de diffusion des ions métalliques dans les gels (D_g) au moyen de l'équation 3.6. Ces valeurs expérimentales sont comparés dans le tableau

3.3 avec les coefficients de diffusion des ions métalliques dans l'eau (D) tirés de Li et Gregory (1974) et corrigés pour la température au moyen de l'équation 3.8.



Figure 3.7: Variation de la concentration en métal dans le compartiment B d'une cellule de diffusion en fonction du temps pour une expérience de diffusion (traceur) avec un gel préparé à partir du second lot d'AcrylAide: (a) Ni, (b) Cu et (c) Cd.

En comparant les résultats présentés dans le tableau 3.3, on remarque que les coefficients de diffusion de Cd sont différents dépendamment du lot d'AcrylAide utilisé pour la préparation des gels. Le résultat pour le gel préparé à partir du premier lot d'AcryAide indique que la diffusion des ions dans le gel est identique à celle dans l'eau, ce qui corrobore les travaux publiés par l'équipe de recherche de Davison (Davison *et al.*, 1994). Par contre, les résultats pour les gels préparés à partir du second lot d'AcrylAide indiquent que les ions semblent être retardés dans ces gels et ne diffusent donc plus comme dans l'eau.

Les valeurs de D_g que nous obtenons (0,69·D-0,73·D; tableau 3.3) pour des gels préparés avec le second lot d'AcrylAide sont plus faibles que celles obtenues par le groupe de

recherche de Davison (0,84-D; H. Zhang, communication personnelle) pour ce même lot d'AcrylAide. Ces résultats montrent qu'il peut y avoir d'importantes différences dans les valeurs de D_g d'un laboratoire à l'autre. Ces différences peuvent être liées aux méthodes de préparation des gels, de conservation des réactifs et même à la mesure de D_g . H. Zhang (communication personnelle) a déterminé dans son laboratoire le coefficient de diffusion de Cu et Cd dans un gel préparé à l'INRS-Eau à partir du second lot d'AcrylAide. Elle a obtenue 0,79·D, ce qui est un peu plus élevé que les valeurs de D_g (0,69·D-0,73·D) que nous avons obtenues à notre laboratoire. Il serait important de clarifier la raison de ces variations de D_g et de déterminer la variabilité intra-lot d'AcrylAide. Entre-temps, il est fortement suggéré de déterminer les valeurs de D_g au moins chaque fois qu'on change de lot d'AcrylAide.

3.2.4 Mesure de la masse de métal accumulée en fonction de la concentration de métal dans la solution externe

Cette expérience, décrite en détail à la section 2.3.3, avait pour objectif de vérifier, pour des échantillonneurs DGT, la proportionnalité entre la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 et la concentration de métal dans la solution externe. Elle a été réalisée avec des gels de diffusion préparés à partir du premier lot d'AcrylAide, ce qui signifie que la diffusion des ions était la même dans le gel que dans l'eau. On suppose aussi que les coefficients de diffusion des ions dans la membrane filtrante sont identiques à ceux dans l'eau (Zhang et Davison, 1995). Les figures 3.8a, 3.8b et 3.8c présentent respectivement les résultats de cette expérience pour Ni, Cu et Cd. Les résultats bruts sont présentés dans les annexes (tableau 6.11 de la section 6.2).

La figure 3.8 montre que les relations entre Q et C_b sont linéaires pour les trois métaux étudiés et pour les deux épaisseurs de gel de diffusion utilisées. Comme nous avons utilisé deux épaisseurs de gel de diffusion dans les échantillonneurs DGT, il est possible d'estimer la valeur de la DBL en se servant de l'équation 1.4. Cette équation peut être réarrangée comme suit:

$$Q_1 = \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{C}_b \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{t}}{\Delta \mathbf{g}_1 + \gamma + \delta}$$
(3.9)

$$Q_2 = \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{C}_b \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{t}}{\Delta \mathbf{g}_2 + \gamma + \delta}$$
(3.10)

où

l'indice 1 est relatif à l'épaisseur du gel de diffusion de 1,04 mm; l'indice 2 est relatif à l'épaisseur du gel de diffusion de 0,55 mm.



Figure 3.8: Variation de la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 (Q) en fonction de la concentration de métal dans la solution externe (C_b): (a) Ni, (b) Cu et (c) Cd. Les symboles représentent les mesures expérimentales; les droites sont prédites avec l'équation 1.4 en utilisant nos mesures expérimentales de C_b, A, t, Δg , γ et δ ainsi que les valeurs de D tirées de Li et Gregory (1974) et corrigées pour la température.

52

En substituant l'équation 3.9 dans l'équation 3.10, on obtient:

$$Q_2 \cdot (\Delta g_2 + \gamma) - Q_1 \cdot (\Delta g_1 + \gamma) = \delta \cdot (Q_1 - Q_2)$$
(3.11)

En traçant un graphique de $(Q_2 \cdot (\Delta g_2 + \gamma) - Q_1 \cdot (\Delta g_1 + \gamma))$ en fonction de $(Q_1 - Q_2)$, la pente donne une estimation de δ . Les figures 3.9a, 3.9b et 3.9c présentent respectivement les résultats pour Ni, Cu et Cd. Les relations sont linéaires pour Ni et Cd tandis que celle pour Cu est nettement moins bonne, ce qui est difficile à expliquer.



Figure 3.9: Graphiques permettant de déterminer l'épaisseur de la DBL à partir des mesures expérimentales de: (a) Ni, (b) Cu et (c) Cd.

Le tableau 3.4 montre les valeurs expérimentales de l'épaisseur de la DBL (δ) obtenues de cette façon pour les trois métaux étudiés. En négligeant les résultats expérimentaux pour Cu, l'épaisseur moyenne de la DBL est de 0,44 mm. En utilisant cette valeur de δ , ainsi que nos mesures expérimentales de C_b, A, t, Δg , γ et les valeurs de D tirées de Li et Gregory (1974) et corrigées pour la température, nous avons tracé à la figure 3.8 les relations prédites entre Q et C_b . Nos résultats expérimentaux correspondent relativement bien avec ceux attendus, sauf pour une courbe de Ni (épaisseur totale de diffusion de 0,55 mm).

Métal	δ (mm)
Ni	0,42 ± 0,03
Cu	0,35 ± 0,06
Cd	0,45 ± 0,02
Moyenne	0,44

Tableau 3.4: Épaisseur de la DBL (δ) (moyenne ± écart-type;

Ces résultats montrent que la technique DGT donne des résultats (Q vs C_b) qui peuvent être prédits théoriquement si on connaît la valeur de D. Ils montrent aussi que l'épaisseur de la DBL (0,44 mm) dans cette expérience n'était pas négligeable par comparaison avec les épaisseurs des gels de diffusion (0,55 et 1,04 mm) et de la membrane filtrante (0,13 mm). Ceci était probablement dû à une agitation (250 rpm) insuffisante de la solution externe.

3.2.5 Masse de métal accumulée en fonction du temps d'exposition

Cette expérience, décrite en détail à la section 2.3.4, avait pour objectif de vérifier, pour des échantillonneurs DGT, la proportionnalité entre la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 et le temps d'exposition. L'expérience dont les résultats sont présentés cidessous a été réalisée avec des gels de diffusion préparés à partir du premier lot d'AcrylAide, ce qui signifie que la diffusion des ions était la même dans le gel que dans l'eau. On suppose aussi que les coefficients de diffusion des ions dans la membrane filtrante sont identiques à ceux dans l'eau (Zhang et Davison, 1995). Contrairement à l'expérience précédente, une seule épaisseur totale de diffusion (gel de diffusion + membrane filtrante) a été utilisée, soit 1,00 mm. Les figures 3.10a, 3.10b et 3.10c présentent respectivement les

n = 4).

résultats de cette expérience pour Ni, Cu et Cd. Les résultats bruts sont présentés dans les annexes (tableau 6.12 à la section 6.2).



Figure 3.10: Variation de la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 (Q) en fonction du temps d'exposition: (a) Ni, (b) Cu et (c) Cd. Les symboles représentent les mesures expérimentales; les droites sont prédites avec l'équation 1.4 en utilisant nos mesures expérimentales de C_b, A, t, Δg , γ et δ ainsi que les valeurs de D tirées de Li et Gregory (1974) et corrigées pour la température.

La figure 3.10 montre que les relations entre Q et le temps d'exposition sont linéaires pour les trois métaux étudiés.

En utilisant nos valeurs expérimentales de C_b, A, t, Δg , γ et δ ainsi que les valeurs de D tirées de Li et Gregory (1974) et corrigées pour la température, nous avons tracé à la figure 3.10 les relations prédites entre Q et le temps d'exposition. Il est à noter que nous avons utilisé la valeur expérimentale de l'épaisseur de la DBL (δ ; 0,44 mm) déterminée à la section 3.2.4 précédente étant donné que l'agitation (250 rpm) de la solution externe était identique pour les deux expériences. Nos résultats expérimentaux correspondent relativement bien avec ceux attendus. Ces résultats montrent que la technique DGT donne des résultats (Q vs temps d'exposition) qui peuvent être prédits théoriquement si on connaît la valeur de D.

On notera qu'une expérience pour vérifier la proportionnalité entre la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 et le temps d'exposition a aussi été réalisée pour des gels préparés avec le bis-acrylamide comme agent liant. Les résultats sont présentés dans les annexes (section 6.3).

3.2.6 Vérification de la contamination en métaux

Les résultats présentés dans les sections 3.2.4 et 3.2.5 (voir les tableaux 5.11 et 5.12 de la section 5.2) montrent des concentrations de métaux dans les échantillons témoins relativement élevées (particulièrement pour Cu et Ni), malgré toutes les précautions prises lors des manipulations. Ces concentrations dans les témoins, si elles sont acceptables lorsqu'on fait les expériences au laboratoire où on utilise des solutions externes dont les concentrations sont relativement élevées (de l'ordre de 10⁻⁸ à 10⁻⁷ M) ne le sont pas pour des mesures sur le terrain où les concentrations sont souvent de l'ordre de 10⁻⁹ M et moins.

Deux expériences ont été réalisées en laboratoire pour identifier la source de la contamination en métaux dans les échantillonneurs DGT témoins. Elles sont décrites en détail à la section 2.3.5.

La première expérience avait pour objectif de déterminer l'origine de la contamination en métaux. Le tableau 3.5 présente les concentrations en métaux dans les éluats acides de gels Chelex-100 ayant subis différents traitements. Il est à noter que les concentrations en Ni, Cu et Cd dans HNO₃ 1 M étaient en dessous des limites de détection.

On constate que la contamination en métaux semble provenir principalement des membranes filtrantes plutôt que de la résine Chelex-100. D'ailleurs, le lot de membranes filtrantes
Whatman utilisé pour cette première expérience semble contaminer passablement en Cu et en Ni mais très peu en Cd.

Tableau 3.5:	Concentrations	en metaux	dans les	eluats	acides	de geis	Chelex-100
suite à la pren	nière expérience	(moyenne ±	écart-typ	be; n = 3	3) .		

.

Gels Chelex-100	[Ni] (nM)	[Cu] (nM)	[Cd] (nM)
Immédiatement après leur hydratation	<3	2,2 ± 0,5	<0,3
Placés seuls sur des échantillonneurs DGT à	<3	6 ± 2	<0,3
piston (pendant 6 h)			
Placés dans un montage normal DGT	3 ± 2	113 ± 7	<0,3
(pendant 6 h)			
Placés dans un montage normal DGT	6,6 ± 0,5	125 ± 1	<0,3
(pendant 48 h)			

Après avoir identifié que les membranes filtrantes étaient la source de contamination en métaux, une seconde expérience a été réalisée pour évaluer la possibilité de diminuer ces contaminations. Des échantillonneurs DGT ont été montés comme décrit à la section 2.2.4 en utilisant des membranes filtrantes ayant subi ou non un traitement acide comme décrit à la section 2.2.4. Le tableau 3.6 présente les résultats obtenus, en utilisant des membranes Whatman ou Millipore ayant subi ou non un traitement acide. Il est à noter que les membranes filtrantes Whatman pour les deux expériences provenaient de lots différents.

On constate que le traitement acide a permis aux membranes filtrantes Millipore et Whatman de diminuer passablement leur contribution en métaux. En comparant les résultats présentés dans les tableaux 3.5 et 3.6 pour les membranes filtrantes Whatman, il semble que les concentrations en métaux relarguées par ces membranes filtrantes soient variables d'un lot à l'autre. Pour le lot de membranes filtrantes Whatman utilisé dans la première expérience, la contamination majeure était en Cu comparativement au lot utilisé pour la seconde expérience où cette fois-ci, la contamination majeure était en Ni.

57

Tableau 3.6: Concentrations en métaux dans les éluats acides de gels Chelex-100 pour une expérience où des échantillonneurs DGT comprenaient des membranes filtrantes Whatman ou Millipore traitées ou non à l'acide (moyenne \pm écart-type; n = 3).

Membranes filtrantes	Traitement acide	[Ni] (nM)	[Cu] (nM)	[Cd] (nM)
Aucune		12 ± 4	2,1 ± 0,3	<0,3
Millipore	non	26 ± 3	61 ± 9	<0,3
Millipore	oui	30 ± 10	4 ± 2	<0,3
Whatman	non	128 ± 4	8,4 ± 0,7	<0,3
Whatman	oui	18 ± 4	2 ± 1	<0,3

Note: Les gels Chelex-100 ont été exposés pendant 6 h.

H. Zhang (communication personnelle) a effectué une courte expérience qui confirme nos conclusions quant à la possibilité que les membranes filtrantes puissent être une source majeure de contamination en métaux. L'expérience consistait à: i) laver à l'eau ultra-pure des membranes filtrantes Whatman (nitrate de cellulose; diamètre: 2.5 cm) et Gelman (polyestersulfone; diamètre: 2,5 cm) provenant de deux lots différents; ii) éluer chaque membrane filtrante avec 1 mL de HNO₃ 0,5 M pour 24 h; iii) déterminer pour chaque membrane filtrante les quantités de métaux éluées. Par exemple, les quantités moyennes de Ni, Cu et Cd libérés par les membranes filtrantes Whatman étaient respectivement de 3,13, 0,65 et 0,03 ng. En considérant que les métaux libérés auraient été captés par la résine Chelex-100 d'un échantillonneur DGT, les concentrations en Ni, Cu et Cd pour les éluats acides de gels Chelex-100 seraient respectivement de 53,3, 10,2 et 0,28 nM. Ces concentrations se comparent bien à celles présentés dans le tableau 3.6. Cette expérience nous permet aussi de confirmer que les teneurs en métaux dans les membranes filtrantes varient d'un lot à l'autre et probablement aussi d'une marque à l'autre. Nous avons donc solutionné partiellement le problème de contamination provenant des membranes filtrantes en les lavant préalablement à l'acide comme décrit à la section 2.2.4.

3.2.7 Comparaison de la dialyse in situ et de la technique DGT en milieu lacustre

3.2.7.1 Première et deuxième campagnes

Les profils de température dans la colonne d'eau des lacs Tantaré, Pussort et Cochon sont présentés à la figure 3.11 pour la première et la deuxième campagnes d'échantillonnage. Ils ont été réalisés lors de l'installation et de la récupération des dialyseurs in situ et des échantillonneurs DGT. Ces profils de température nous ont d'abord servi à localiser l'épilimnion et l'hypolimnion pour la détermination des profondeurs d'installation des dialyseurs in situ et des échantillonneurs DGT. Ils ont ensuite servi à calculer les températures moyennes pendant la durée d'exposition aux profondeurs où les échantillonneurs DGT ont été installés. Ceci nous permettait d'obtenir une valeur adéquate des coefficients de diffusion pour les métaux étudiés. Ces valeurs de température moyenne sont présentés dans le tableau 3.7. Dans ce tableau, on présente aussi le pH et les concentrations de substances humiques ([SH]). Les valeurs de [SH] ont été déterminées en se référant à des courbes d'étalonnage de l'absorbance à 285 nm et à 326 nm en fonction de la concentration de carbone organique dissous ([COD]) obtenue pour 14 lacs du bouclier canadien. Ces droites possédaient les mêmes pentes que les droites « absorbance vs [COD] » obtenues pour les substances humiques de la rivière Suwannee (en supposant 90% d'acides fulviques et 10% d'acides humiques). Cependant, elles avaient une abscisse à l'origine de 1,4 mg·L⁻¹ de COD (L. Rancourt, communication personnelle) qui a été attribuée à de la matière organique non-humique.

Pour chaque lac, les concentrations en métaux dissous déterminées par la dialyse in situ et la technique DGT de même que l'épaisseur de la DBL sont présentés dans le tableau 3.7. Les résultats bruts (épaisseurs des gels de diffusion, épaisseur de la membrane filtrante, concentrations de métaux dans l'éluat,...) sont présentés dans les annexes (tableaux 6.13 et 6.14 de la section 6.2).



Figure 3.11: Profils de température dans la colonne d'eau des lacs: (a) Tantaré, (b) Pussort et (c) Cochon.

Étant donné que nous avons préparé les gels de diffusion à partir du second lot d'AcrylAide et que D_g était différent de D, nous avons utilisé l'équation suivante (voir l'équation 1.5 à la section 1.5.1) pour calculer les concentrations de métaux dissous (C_b) et les épaisseurs de la DBL (δ):

$$\frac{1}{Q} = \frac{\Delta g}{D_g \cdot C_b \cdot A \cdot t} + \frac{\gamma + \delta}{D \cdot C_b \cdot A \cdot t}$$
(3.12)

On a supposé que les coefficients de diffusion des ions dans la membrane filtrante sont identiques à ceux dans l'eau (Zhang et Davison, 1995). En traçant 1/Q en fonction de Δg , la pente (p; mol⁻¹·cm⁻¹) des droites présentées dans les figures 3.12 et 3.13 est:

$$p = \frac{1}{D_{g} \cdot C_{b} \cdot A \cdot t}$$
(3.13)

et l'ordonnée à l'origine (y⁰; mol⁻¹) est:

$$y^{o} = \frac{\gamma + \delta}{\mathbf{D} \cdot \mathbf{C}_{b} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{t}}$$
(3.14)

Les équations 3.13 et 3.14 permettent d'estimer les concentrations de métaux (C_b; équation 3.13) et l'épaisseur de la DBL (δ ; équation 3.14). Les valeurs de D, utilisées pour les calculs, sont celles de Li et Gregory (1974), corrigées pour la température au moyen de l'équation 3.8. Nous avons aussi utilisé pour les calculs D_g = 0,7·D, tel que déterminé expérimentalement pour des gels préparés à partir du second lot d'AcrylAide (voir la section 3.2.3) et les valeurs de A, t et γ présentées dans les annexes (tableau 6.13 de la section 6.2). Les valeurs de D et D_g utilisées dans les calculs et les valeurs expérimentales de C_b et δ obtenues sont présentées dans le tableau 3.7.



Figure 3.12: Graphiques de 1/Q en fonction de ∆g pour des échantillonneurs DGT déployés dans l'épilimnion (▲) et l'hypolimnion (•) du lac Tantaré: (a) Ni et (b) Cd.

61



Figure 3.13: Graphiques de 1/Q en fonction de ∆g pour des échantillonneurs
DGT déployés dans l'épilimnion des lacs Pussort (▲) et Cochon (•): (a) Ni et
(b) Cd.

Le tableau 3.7 indique que les concentrations de Cd mesurées par la technique DGT sont, pour trois cas sur quatre, plus élevées que celles mesurées par la dialyse in situ. Ces résultats sont surprenants parce qu'en principe, la dialyse in situ devrait mesurer la concentration totale de métal dissous alors que la technique DGT ne devrait en mesurer qu'une partie, c'est-à-dire les complexes inorganiques simples et labiles (Zhang et Davison, 1995). Ces résultats suggèrent donc qu'on ne maîtrise pas bien la technique DGT sur le terrain et qu'elle surestime les concentrations de métaux qu'elle est censée mesurer dans le lac. On peut trouver deux explications à ce comportement. La première explication serait que la valeur du facteur d'élution ($f_e = 0,8$) utilisée pour calculer la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 serait trop faible. Ceci mènerait à une surestimation de la masse de métal accumulée et pourrait mener éventuellement à une valeur de C_b mesurée par la technique DGT plus grande que celle mesurée par dialyse in situ. La deuxième explication serait que les valeur des coefficients de diffusion (D_g) utilisées étaient trop faibles. Ceci mènerait aussi à une surestimation de C_b d'après l'équation 3.13 puisque D_g apparaît au dénominateur.

La deuxième explication est probablement la plus plausible. On sait que la diffusion d'un ion est influencée par la diffusion des autres ions étant donné que la loi d'électroneutralité doit toujours être vérifiée (Li et Gregory, 1974; Berner, 1980; Tessier *et al.*, 1994). Le

coefficient de diffusion effectif d'un ion i $(D_{i,eff}; cm^2 \cdot s^{-1})$ s'exprime (Berner, 1980; Tessier *et al.*, 1994):

$$\mathbf{D}_{i,\text{eff}} = \mathbf{D}_{i} - \mathbf{D}_{i} \cdot \mathbf{z}_{i} \cdot \mathbf{C}_{i} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{n} \mathbf{z}_{j} \cdot \mathbf{D}_{j} \cdot (\frac{d\mathbf{C}_{j}/d\mathbf{x}}{d\mathbf{C}_{i}/d\mathbf{x}})}{\sum_{j=1}^{n} \mathbf{z}_{j}^{2} \cdot \mathbf{D}_{j} \cdot \mathbf{C}_{j}}$$
(3.15)

où

 D_i est le coefficient de diffusion de l'ion i en l'absence d'effet électrique exprimée en cm²·s⁻¹; l'indice j est pour tous les ions qui co-diffusent.

Le deuxième terme de la partie de droite de l'équation est la contribution électrostatique au coefficient de diffusion de l'ion i. L'équation 3.15 montre que l'influence des autres ions sur le coefficient de diffusion d'un ion donné dépend des coefficients de diffusion des autres ions et de leurs gradients de concentration dans le gel de diffusion. Lorsqu'un échantillonneur DGT est placé dans un lac, on peut s'attendre à de forts gradients de concentrations à travers le gel de diffusion. Par exemple, la résine Chelex-100 est sous forme sodique; on s'attend donc à de forts gradients négatifs de Na⁺ (flux vers l'eau du lac) ainsi qu'à des gradients positifs de Ca⁺², Mg⁺², H⁺ et métaux traces. Ces différents gradients d'ions pourraient modifier la diffusion des ions étudiés et rendre leurs coefficients de diffusion effectifs différents de ceux mesurés dans des solutions artificielles avec la cellule de diffusion. Par exemple, on peut supposer les gradients suivants dans le gel de diffusion d'un échantillonneur DGT déployé dans le lac Tantaré: $dC_{Ca+2}/dx = +1.46 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-4}$. $dC_{Mg+2}/dx = +5,99 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-4}, dC_{H+}/dx = +1,68 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-4} \text{ et } dC_{Na+}/dx = -1,22 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-4}$ 10⁻⁶ mol·cm⁻⁴. Pour le calcul des gradients de Ca⁺², Mg⁺² et H⁺, on a supposé que la concentration de ces ions était nulle dans le gel Chelex-100. Pour le calcul du gradient de Na⁺, on a utilisé la concentration de Na⁺ mesurée dans l'eau dans laquelle un gel Chelex-100 avait été plongé. En substituant ces différents gradients dans l'équation 3.15, on trouve que $D_{Cd+2,eff}$ est $1,36 \times 10^{-5}$ cm²·s⁻¹. Ce dernier est deux fois plus grand que D_{Cd+2} (Li et Gregory, $6,79 \times 10^{-6}$ cm²·s⁻¹) (C. Alfaro de la Torre; communication personnelle).

On notera aussi que les valeurs de la DBL estimées à partir de nos résultats de la technique DGT sont relativement élevées (0,15-0,74 mm; tableau 3.7). Elles sont plus élevées que les estimations (Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995) pour des milieux comme les rivières, les ruisseaux, les eaux de surface bien mélangées des lacs et des mers (= 0,01-0,1 mm). Elles sont semblables à celles mesurées dans un étang (= 0,39 mm; Zhang *et al.*, 1998) et plus faibles que les valeurs moyennes déterminées à partir de nombreux micro-profils d'oxygène dissous à l'interface sédiment-eau dans l'épilimnion, le métalimnion et l'hypolimnion d'un lac (= 1,1-1,7 mm; n = 138; R. DeVitre et R. Carignan, résultats non publiés). Les valeurs de la DBL que nous obtenons ne sont pas négligeables comparées à celles du gel de diffusion et de la membrane filtrante. Également, l'épilimnion d'un lac étant normalement mieux brassé que l'hypolimnion, on se serait attendu à observer des valeurs plus faibles dans l'épilimnion pour l'épaisseur de la DBL. La tendance inverse se manifeste dans le tableau 3.7.

Le tableau 3.7 montre aussi que les concentrations de Ni et Cu dans tous les lacs et de Cd dans l'hypolimnion du lac Tantaré sont plus faibles lorsqu'elles sont mesurées par la technique DGT que lorsqu'elle le sont par la dialyse in situ. La différence de concentration est spécialement importante pour Cu. Ces résultats, qui étaient attendus, suggèrent qu'une partie des métaux mesurés par la dialyse in situ sont complexés par de la matière organique de masse moléculaire élevée ou encore qu'ils sont présents sous forme de petits colloïdes qui traversent la membrane de dialyse mais non le gel de diffusion. On notera que la différence entre les deux mesures (technique DGT et dialyse in situ) pourrait être plus grande que celle rapportée dans le tableau 3.7 s'il s'avère que la technique DGT telle que préconisée par le groupe de recherche de Davison surestime les concentrations de métaux qu'elle devrait mesurer. Il est difficile de comparer l'influence des concentrations de substances humiques dans les trois lacs sur les différences entre les deux mesures (technique DGT vs dialyse in situ) parce que le métal le plus susceptible de subir l'influence des substances humiques (Cu)

Tableau 3.7: Caractéristiques (pH, concentrations de substances humiques ([SH]) et température (T)) aux sites échantillonnés lors des deux premières campagnes ainsi que les concentrations de métaux déterminées par la dialyse in situ et la technique DGT (C_b) et les épaisseurs de DBL (δ).

Lac	Profondeur (m)	pН	[SH]*	T (°C)	Métal	D	Dg	Technique DGT		Dialyse in situ
			(mg·L ⁻¹)			$(10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$(10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	C _b (nM)	δ (mm)	C _b (nM)
Tantaré	2 (épilimnion)	5,82	2,7	20,1	Ni	5,93	4,15	1,58	0,31	2,75 ± 0,07
					Cu	6,40	4,48	<0,5		$2,2 \pm 0,5$
					Cd	6,26	4,38	0,47	0,35	0,30 ± 0,01
	12 (hypolimnion)	5,33	2,6	5,7	Ni	3,76	2,63	0,94	0,15	3,94 ± 0,07
					Cu	4,06	2,84	<0,2		1,7 ± 0,4
					Cd	3,97	2,78	0,25	0,22	0,33 ± 0,03
Pussort	2 (épilimnion)	5,50	4,4	15,8	Ni	5,22	3,66	3,07	0,40	3,4 ± 0,1
					Cu	5,64	3,95	<0,5		5,0 ± 0,8
					Cd	5,51	3,86	0,69	0,65	0,24 ± 0,02
Cochon	2 (épilimnion)	6,20	10,9	15,3	Ni	5,14	3,60	2,37	0,62	5,5 ± 0,2
					Cu	5,55	3,89	<0,5		7 ± 1
					Cd	5,43	3,80	0,52	0,74	0,21 ± 0,02

^a Concentrations moyennes déterminées à partir des absorbances à 285 nm et à 326 nm.

montre des valeurs plus faibles que la limite de détection par DGT dans nos conditions (temps d'exposition faible; valeurs des témoins élevées).

3.2.7.2 Troisième campagne

66

Les profils de température et d'oxygène dissous dans la colonne d'eau du lac Tantaré sont présentés respectivement dans les figures 3.14a et 3.14b. Ils ont été réalisés lors de l'installation (1 octobre 1998) et de la récupération (15 octobre 1998) des dialyseurs in situ et des échantillonneurs DGT. Ces profils montrent des différences de T et O_2 entre le moment de l'installation des différents échantillonneurs et leur récupération; la profondeur de la thermocline augmente (de 8 à 10 m) et les eaux du lac commencent à se mélanger.



Figure 3.14: Profils dans la colonne d'eau du lac Tantaré: (a) température et (b) concentrations en oxygène dissous ([O₂]).

Les profils de concentrations de Ni, Cu et Cd dans la colonne d'eau du lac Tantaré obtenus par la technique DGT et la dialyse in situ sont respectivement présentés dans les figures 3.15a, 3.15b et 3.15c. Les résultats bruts sont présentés dans les annexes (tableau 6.15 de la section 6.2). Étant donné que le gel de diffusion avait été préparé avec le second lot d'AcrylAide et que D_g était différent de D, nous avons utilisé l'équation 1.5 (voir la section 1.5.1). Cette équation peut être réarrangée de la façon suivante:

$$C_{b} = \frac{\Delta g \cdot Q}{D_{g} \cdot A \cdot t} + \frac{(\gamma + \delta) \cdot Q}{D \cdot A \cdot t}$$
(3.16)

Pour le calcul des concentrations de Ni, Cu et Cd dissous avec l'équation 3.16, nous avons:

i) utilisé les valeurs de D tirées de Li et Gregory (1974) et corrigées pour la température avec l'équation 3.8. Pour cette correction, nous avons utilisé la température moyenne entre l'installation et la récupération des échantillonneurs DGT. Les valeurs de D corrigées pour la température sont présentées dans les annexes (tableau 6.15 de la section 6.2);

ii) choisi $D_g = 0,7 \cdot D$ tel que déterminé expérimentalement pour des gels préparés à partir du second lot d'AcrylAide. On a aussi supposé que les coefficients de diffusion des ions dans la membrane filtrante sont identiques à ceux dans l'eau (Zhang et Davison, 1995);

iii) utilisé les valeurs d'épaisseur de la DBL obtenues lors de la première campagne d'échantillonnage (voir tableau 3.7). Nous avons choisi $\delta = 0,33$ mm pour l'épilimnion et le métalimnion et $\delta = 0,19$ mm pour l'hypolimnion;

iv) utilisé A = 3,14 cm², Δg = 0,85 mm, γ = 0,14 mm, t =14 jours, f_e = 0,8 tels que présentés dans les annexes (tableau 6.15 de la section 6.2).

La figure 3.15 montre que les profils de concentrations de Ni et Cd mesurés par la technique DGT sont plus élevés que ceux mesurés par la dialyse in situ (figure 3.15a et 3.15c). Ces résultats, comme ceux des deux campagnes précédentes (voir la section 3.2.7.1) suggèrent qu'on ne maîtrise pas bien la technique DGT in situ et qu'elle surestime les concentrations de métaux dissous. De nouveau, il pourrait s'agir d'une contribution électrostatique aux coefficients de diffusion qui n'est pas prise en compte dans le calcul de C_b (voir la discussion à la section 3.2.7.1). Par contre, le profil de concentrations de Cu obtenu par la technique DGT est plus faible que ceux obtenues par la dialyse in situ (figure 3.15b). On notera que la différence entre les deux mesures pourrait être plus grande si, comme on le pense, la technique DGT surestime les concentrations en Cu. Les profils de concentration de métaux mesurées par la technique DGT (figures 3.15a, 3.15b et 3.15c), notamment ceux de Cu, montrent des variations dans la colonne d'eau en terme de processus qui s'y passent est cependant difficile étant donné qu'on ne maîtrise pas encore bien la technique DGT in situ. Une autre complication vient aussi du fait que la thermocline n'était pas stable pendant la

période d'exposition (figure 3.14a), ce qui a sûrement affecté les profils de concentrations. La comparaison entre les profils de métaux obtenus par la technique DGT (figures 3.15a, 3.15b et 3.15c) et les profils de pH (figure 3.15d) et de [SH] (figure 3.15e) ne suscite pas d'interprétation évidente des profils de métaux obtenus par la technique DGT. On note cependant un pic important des métaux mesurés par la technique DGT à 10 m, profondeur qui se situe dans le métalimnion pendant la période d'exposition (voir figure 3.14a). C'est une région où on observe une concentration élevée d'algues (C. Alfaro de la Torre; communication personnelle). Il semblerait que le phytoplanton en décomposition y relarguerait des métaux associés à des molécules de petite taille (Twiss *et al.*, 1996).

Pour les expérience de Q vs t (voir les sections 3.2.5 et 6.3) où les temps d'exposition des échantillonneurs DGT sont relativement courts (7 h) comme pour les expériences sur le terrain (voir la section 3.2.7) où les temps d'exposition sont plus longs (4-14 jours), il s'avère essentielle de s'assurer que les masses de métal accumulées sur la résine Chelex-100 ne s'approchent pas de sa capacité totale. Zhang et Davison (1995) ont démontré que le temps d'accumulation maximum d'un échantillonneur DGT peut être estimé à 15 mois au moyen de l'équation 1.4 en considérant une épaisseur totale de diffusion de 1 mm, un coefficient de diffusion moyen pour les ions métalliques de 1×10^{-5} cm²·s⁻¹ et une solution simple d'ions métalliques dont la concentration totale est de 1×10^{-6} N.



Figure 3.15: Profils dans la colonne d'eau du lac Tantaré obtenus par la technique DGT et la dialyse in situ: (a) Ni, (b) Cu, (c) Cd, (d) pH et (e) concentrations en substances humiques ([SH]).

4 CONCLUSIONS

L'utilisation de la dialyse in situ s'est révélée assez simple. Pour la préparation des dialyseurs, nous nous sommes basés sur l'expérience acquise au cours des dernières années au laboratoire de l'INRS-Eau avec l'utilisation des dialyseurs in situ pour les eaux interstitielles. Également, les expériences de temps d'équilibration in situ au lac Tantaré réalisées par R. DeVitre nous ont permis d'estimer le temps d'équilibration.

Par contre, notre maîtrise de la technique DGT, en laboratoire, en utilisant des solutions externes contenant des concentrations de métaux connues, s'est avérée beaucoup plus difficile que prévu. D'abord, nous avons éprouvé des problèmes à obtenir les masses de métal attendues sur la résine Chelex-100 suite à l'exposition en laboratoire d'échantillonneurs DGT à des solutions externes de composition connue. Ceci a finalement été attribué à l'introduction de petites bulles d'air entre le gel Chelex-100 et le gel de diffusion. Ensuite, nous avons éprouvé des problèmes de contamination par la solution d'acrylamide (problème solutionné en ajoutant un peu de résine Chelex-100 à la solution d'acrylamide servant à préparer le gel Chelex-100) et par les membranes filtrantes faisant partie de l'échantillonneur DGT (problème solutionné partiellement en lavant préalablement les membranes filtrantes à l'acide). Finalement, nous avons observé que les coefficients de diffusion des ions métalliques dans les gels de diffusion dépendaient du lot d'Acrylaide utilisé pour préparer ces gels.

En laboratoire, la technique DGT donne, si on la maîtrise bien, des résultats (masse de métal accumulée par la résine Chelex-100) prévisibles, à condition qu'on connaisse bien les coefficients de diffusion et d'autres paramètres importants comme l'agitation de la solution, le temps d'exposition, la surface d'exposition et les épaisseurs du gel de diffusion et de la membrane filtrante. Par contre, lorsqu'elle est appliquée en milieu lacustre, la technique DGT semble surestimer les concentrations de métaux qu'elle est censée mesurer (fraction labile de petits complexes) puisque nous observons parfois des valeurs de Cd et Ni plus élevées par DGT que par dialyse in situ. Ces résultats montrent que nous ne maîtrisons pas

bien la technique DGT lorsqu'on l'utilise in situ. Nous avons attribué cette surestimation à une contribution électrostatique des coefficients de diffusion qui n'est pas prise en compte dans les calculs actuels.

Malgré ces problèmes de surestimation de concentration que nous suspectons, il semble bien que la technique DGT soit très prometteuse. En effet, certains de nos résultats, notamment pour Cu, montrent des concentrations plus faibles mesurées par DGT que par dialyse in situ et ce, même si la fraction de métal inorganique/labile mesurée par DGT est probablement surestimée. Ces observations montrent bien que la technique DGT mesure une fraction du métal total dissous. Dans l'avenir, il sera important de déterminer expérimentalement le plus précisément possible quelle est la fraction des métaux dissous qui est mesurée par la technique DGT.

Une autre complication de la technique DGT, lorsqu'elle est appliquée en milieu lacustre, est la présence d'une valeur d'épaisseur de la DBL relativement élevée. Les valeurs que nous observons en milieu lacustre sont plus élevées que celles auxquelles nous nous attendions d'après la littérature et elles ne peuvent être considérées comme négligeables comparativement aux épaisseurs du gel de diffusion et des membranes filtrantes. Ce problème n'est pas insurmontable, puisqu'il s'agit, pour obtenir simultanément C_b et δ , d'utiliser à un même endroit une série d'échantillonneurs DGT possédant des épaisseurs variables de gel de diffusion. Par contre, ceci rend l'utilisation de la technique plus lourde.

Sur la base de nos observations, nous aimerions formuler les recommandations suivantes:

1. Que des travaux soient entrepris pour diminuer la contamination par les membranes filtrantes. On pourrait d'abord évaluer dans quelles conditions il est nécessaire d'utiliser des membranes filtrantes. Si elles s'avèrent nécessaire, on devrait vérifier plusieurs types de membranes filtrantes et plusieurs types de nettoyage afin de diminuer les contaminations métalliques par les membranes filtrantes qui nous semblent limiter actuellement les mesures de faibles concentrations in situ.

2. Mesurer les coefficients de diffusion des gels avec une cellule de diffusion chaque fois qu'on change de lot d'AcrylAide. Il serait important de connaître les raisons de ces variations des coefficients de diffusion.

3. Vérifier en laboratoire que les coefficients de diffusion dans les membranes filtrantes sont identiques à ceux dans l'eau. Actuellement, on considère le cas mais ce n'est pas encore rigoureusement vérifié.

4. Qu'un laboratoire, avant d'adopter la technique DGT, s'assure que ses expérimentateurs maîtrisent bien le montage des échantillonneurs DGT et les autres manipulations. Cette vérification devrait comprendre une mesure des facteurs d'élution, de l'absence de contaminations et des masses de métaux accumulées en fonction du temps d'exposition ou des concentrations de métaux dans des solutions externes.

5. On devrait considérer l'utilisation de bis-acrylamide au lieu d'AcrylAide comme agent liant pour préparer les gels. Une raison importante pour choisir l'AcrylAide était que cet agent liant, contrairement au bis-acrylamide, conduisait à des valeurs de $D_g = D$, ce qui simplifiait l'utilisation de la technique DGT. Il semble que ce n'est plus le cas, puisque les valeurs de D_g varient d'un lot d'AcrylAide à l'autre. Également, le coût d'achat de l'AcrylAide est beaucoup plus élevé que celui du bis-acrylamide.

6. Sur le terrain, on devrait utiliser des séries d'échantillonneurs DGT possédant plusieurs épaisseurs de gel de diffusion afin d'obtenir précisément les valeurs de C_b puisque l'épaisseur de la DBL n'est pas toujours négligeable comparée aux épaisseurs de gel de diffusion et de membranes filtrantes.

7. Vérifier s'il y a (et dans quels cas ils seront importants) des contributions électrostatiques importants aux coefficients de diffusion.

5 BIBLIOGRAPHIE

Adeloju, S.B. et Bond, A.M. (1985). Influence of laboratory environment on the precision and accuracy of trace element analysis. *Anal. Chem.*, 57: 1728-1733.

Ahlers, W.W., Reid, M.R., Kim, J.P. et Hunter, K.A. (1990). Contamination-free sample collection and handling protocols for trace elements in natural fresh waters. *Austr. J. Mar. Freshwater. Res.*, 41: 713-720.

Benoit, G. (1994). Clean technique measurement of Pb, Ag, and Cd in freshwater: A redefinition of metal pollution. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1987-1991.

Benoit, G., Hunter, K.S. et Rozan, T.F. (1997). Sources of trace metal contamination artifacts during collection, handling, and analysis of freshwaters. *Anal. Chem.*, **69**: 1006-1011.

Berner, R.A. (1980). Early Diagenesis. Princeton University Press.

Boniforti R., Ferraroli, R., Frigieri, P., Heltai, D. et Queirazza, G. (1984). Intercomparison of five methods for the determination of trace metals in sea water. *Anal. Chim. Acta*, 162: 33-46.

Boutron, C.F. (1990). A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 337: 482-491.

Boutron, C. et Martin, S. (1979). Preconcentration of dilute solutions at the 10^{-9} g/g level by nonboiling evaporation with variable variance calibration curves. *Anal. Chem.*, **51**: 140-145.

Boyle, E.A. et Edmond J.M. (1975). Determination of trace metals in aqueous solution by APDC chelate co-precipitation. Dans: T.R.P. Gibbs (éd.), *Analytical Methods in Oceanography*, Washington: Adv. Chem. Ser., Amer. Chem. Soc., 147, pp. 44-55.

Boyle, E.A. et Edmond, J.M. (1977). Determination of copper, nickel, and cadmium in sea water by APDC chelate coprecipitation and flameless atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **91**: 189-197.

Brandl, H. et Hanselmann, K.W. (1991). Evaluation and application of dialysis porewater samplers for microbiological studies at sediment-water interfaces. *Aquat. Sci.*, 53: 55-73.

Brooks, R.R., Presley, B.J. et Kaplan, I.R. (1967). APDC-MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta*, 14: 809-816.

Bufflap, S.E. et Allen, H.E. (1995). Comparison of pore water sampling techniques for trace metals. *Wat. Res.*, 29: 2051-2054.

Carignan, R. (1984). Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. Limnol. Oceanogr., 29: 667-670.

Carignan, R., Rapin, F. et Tessier, A. (1985). Sediment porewater sampling for metal analysis: A comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 49: 2493-2497.

Carignan, R., St-Pierre, S. et Gächter, R. (1994). Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effects of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.*, **39**: 468-474.

Chang, L., Davison, W., Zhang, H. et Kelly, M. (1998). Performance characteristics for the measurement of Cs et Sr by diffusive gradients in thin-films (DGT). Anal. Chim. Acta, 368: 243-253.

Coale, K.H. et Flegal, A.R. (1989). Copper, zinc, cadmium and lead in surface waters of lakes Érié and Ontario. Sci. Total. Environ., 87/88: 297-304.

Danielsson, L., Magnusson, B. et Westerlund, S. (1978). An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. *Anal. Chim. Acta*, **98**: 47-57.

Danielsson L., Magnusson, B., Westerlund, S. et Zhang, K. (1982). Trace metal determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into Freon. *Anal. Chim. Acta*, 144: 183-188.

D'Arcy, P. (1993). Relations entre les propriétés du bassin versant, la morphométrie du lac et la qualité des eaux. [Mémoire de maîtrise]: INRS-Eau, Université du Québec, 73 p.

Davison, W., Fones, G.R. et Grime, G.W. (1997). Dissolved metals in surface sediment and a microbial mat at 100-µm resolution. *Nature*, 387: 885-888.

Davison, W., Fones, G., Harper, M., Teasdale, P. et Zhang, H. (1998). Dialysis, DET and DGT: In situ diffusional techniques for studying water, sediment and soils. Dans: J. Buffle et H. van Leeuwen (éds.), *In situ Monitoring*. Wiley (sous presse).

Davison, W. et Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, **367**: 546-548.

Davison, W., Zhang, H. et Grime, G.W. (1994). Performance characteristics of gel probes used for measuring the chemistry of pore water. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1623-1632.

Flegal, A.R. et Patterson, C.C. (1983). Vertical concentration profiles of lead in the Central Pacific at 15 degree N and 20 degree S. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 64: 19-32.

76

Florence, T.M. et Batley, G.E. (1976). Trace metals species in sea-water-I - Removal of trace metals from sea-water by chelating resin. *Talanta*, 23: 179-186.

Görlach, U. et Boutron, C.F. (1990). Preconcentration of lead, cadmium, copper and zinc in water at the $pg \cdot g^{-1}$ level by non-boiling evaporation. *Anal. Chim. Acta*, **236**: 391-398.

Hesslein, R.H. (1976). An in situ sampler for close interval pore water studies. Limnol. Oceanogr., 21: 912-914.

Kingston, H.M., Barnes, I.L., Brady, T.J., Rains, T.C. et Champ, M.A. (1978). Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 50: 2064-2070.

Li, Y.H. et Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 38: 703-714.

Magnusson, B. et Westerlund, S. (1981). Solvent extraction procedures combined with back-extraction for trace metal determinations by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 131: 63-72.

Moody, J.R. (1982). NBS clean laboratories for trace metal analysis. Anal. Chem., 54: 1358A-1376A.

Nolting, R.F. et de Jong, J.T.M. (1994). Sampling and analytical methods for the determination of trace metals in surface seawater. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 57: 189-196.

Nriagu, J.O., Lawson, G., Wong, H.K.T. et Azcue, J.M. (1993). A protocol for minimizing contaminations in the analysis of trace metals in great lakes waters. J. Great Lakes Res., 19: 175-182.

Patterson, C.C. et Settle, D.M. (1976). The reduction of orders of magnitude errors in lead analyses of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collecting, handling and analysis. Dans: P. La Fleur (éd.), Accuracy in Trace Analysis: Sampling, sample handling, analysis. Washington: NBS Spec. Pub. 422, pp.321-351.

Patterson, C.C., Settle, D.M. et Glover, B. (1976). Analysis of Pb in polluted coastal seawater. *Mar. Chem.*, 4: 305-319.

Riley, J.P. et Taylor, D. (1968). Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 40: 479-485.

Rossmann, R. et Barres, J. (1988). Trace element concentrations in near-surface waters of the Great Lakes and methods of collection, storage, and analysis. J. Great. Lakes Res, 14: 188-204.

Schaule, B.K. et Patterson, C.C. (1981). Lead concentrations in the Northeast Pacific: Evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 54: 97-116.

Shiller, A.M. et Boyle, E. (1985). Dissolved zinc in rivers. Nature, 317: 49-52.

Shiller, A.M. et Boyle, E. (1987). Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River. Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 3273-3277.

Sturgeon R.E., Berman, S.S., Desaulniers, A. et Russell, D.S. (1980). Pre-concentration of trace metals from sea-water for determination by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. *Talanta*, 27: 85-94.

Taylor, H.E. et Shiller, A.M. (1995). Mississippi River methods comparison study: Implications for water quality monitoring of dissolved trace elements. *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 1313-1317.

Tercier, M.-L. et Buffle, J. (1996). Antifouling membrane-covered voltammetric microsensor for the in situ measurements in natural waters. *Anal. Chem.*, **68**: 3670-3678

Tessier, A., Carignan, R. et Belzile, N. (1994). Processes occuring at the sediment-water interface: Emphasis on trace elements. Dans: J. Buffle et R. DeVitre (éd.), *Chemicals and biological regulation of aquatic systems*. Lewis Publishers., pp.139-175 (chapitre 4).

Trefry, J.H., Metz, S., Trocine, R.P. et Nelsen, T.A. (1985). A decline in lead transport by the Mississippi River. Science, 230: 439-441.

Twiss, M.R., Campbell, P.G.C. et Auclair, J.C. (1996). Regeneration, recycling and trophic transfer of trace metals by microbial food web organisms in the pelagic surface waters of Lake Erie. *Limnol. Oceanogr.*, **41**: 1425-1437.

Windom, H.L, Byrd, J.T., Smith, R.G. et Huan, F. (1991). Inadequacy of NASQUAN data for assessing metal trends in the Nation's Rivers. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1137-1142.

Wong, C.S., Cretney, W.J, Piuze, J., Christensen, P. et Berrang, P.G. (1977). Clean laboratory methods to achieve contaminant-free processing and determination of ultra-trace samples in marine environmental studies. Dans: *Methods and standards for environmental measurement. Proceedings of the 8th IMR Symposium*, Washington: NBS Spec. Pub. 464, pp. 249-258.

Zhang, H. et Davison, W. (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurements of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.*, 67: 3391-3400.

Zhang, H., Davison, W., Gadi, R. et Kobayashi, T. (1998a). In situ measurement of phosphate in natural waters using DGT. (article soumis à Anal. Chim. Acta)

Zhang, H., Davison, W., Knight, B. et McGrath, S. (1998b). In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 704-710.

Zhang, H., Davison, W., Miller, S. et Tych, W. (1995). In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochim. Consmochim. Acta*, **59**: 4181-4192.

6 ANNEXES

6.1 Programmes de température pour l'analyse de Ni, Cu et Cd par GFAAS

Les programmes de température utilisés pour l'analyse de Ni, Cu et Cd par GFAAS (Perkin-Elmer; modèle SIMAA 6000) sont présentés dans les tableaux 6.1, 6.2, 6.3 et 6.4. Des lampes à cathode creuse (« hollow cathod lamp » en anglais) ont été utilisées pour les analyses de Ni et Cu. Par contre, pour les analyses de Cd, une lampe à excitation haute fréquence (« electrodless discharge lamp » en anglais) a été utilisée. Également, l'ensemble des analyses ont été effectuées en utilisant la surface de pics d'absorbance plutôt que la hauteur de pics d'absorbance pour quantifier les résultats. Les limites de détection (LD), pour chaque programme de température et pour différentes gammes de courbes d'étalonnage, ont été déterminées et calculées à partir de l'équation mathématique suivante:

$$LD = t \cdot \sigma \tag{6.1}$$

où

t est la valeur de la fonction t pour une limite de 95% correspondant à n-1 degrés de liberté; σ est l'écart-type sur la moyenne de n mesures différentes d'un même échantillon.

Les courbes d'étalonnage étaient préparées en utilisant des solutions étalons dans la même matrice (habituellement HNO₃ 0,02 M ou 1 M) que les échantillons. Des échantillons certifiés tels que SLRS-3 (CNRC) et 1643d (NIST), des témoins, des échantillons analysés en double et des ajouts dosés ont été appliqués pour un bon contrôle de la qualité des résultats analytiques.

Tableau 6.1: Programme de température pour l'analyse simultanée de Ni et Cu par GFAAS (Perkin-Elmer; modèle SIMAA 6000) (injection simple; 20 μ L d'échantillon + 5 μ L de modificateur (NH₄NO₃ 10% (m/v) + H₃PO₄ 1000 mg·L⁻¹)).

N° de l'étape	Т	Temps d'élévation	Temps de	Débit du gaz	
	(°C)	pour atteindre T	maintien à T	interne	
		(s)	(s)	(mL·min ⁻¹)	
1	110	1	30	250	
2	130	15	30	250	
3	850	10	20	250	
4	2300	0	5	0	
5	2450	1	3	250	

Notes: Température d'injection: 20°C; Gaz interne: Ar (Prodair/Air liquid; haute pureté); LD = 0,2 ppb en Ni et 0,1 ppb en Cu (courbes d'étalonnage: 0-2 et 0-5 ppb en Cu et Ni; n = 10), 0,5 ppb en Ni et 0,2 ppb en Cu (courbe d'étalonnage: 0-25 ppb en Cu et Ni; n = 10).

Tableau 6.2: Programme de température pour l'analyse simultanée de Ni et Cu par GFAAS (Perkin-Elmer; modèle SIMAA 6000) (injection multiple; $3 \times 40 \mu L$ d'échantillon + 8 μL de modificateur (NH₄NO₃ 10% (m/v) + H₃PO₄ 1000 mg·L⁻¹)).

N° de l'étape	Т	Temps d'élévation	Temps de	Débit du gaz
	(°C)	pour atteindre T	maintien à T	interne
		(s)	(s)	(mL·min ⁻¹)
1	120	1	30	250
2	140	15	30	250
3	1100	10	20	250
4	2300	0	5	0
5	2450	1	3	250

Notes: Température d'injection: 90°C; Gaz interne: Ar (Prodair/Air liquid; haute pureté); LD = 0,02 ppb en Ni et 0,01 ppb en Cu (courbe d'étalonnage: 0-0,5 ppb en Cu et Ni; n = 6).

Tableau 6.3: Programme de température pour l'analyse de Cd par GFAAS (Perk	in-
Elmer; modèle SIMAA 6000) (injection simple; 20 μ L d'échantillon + 5 μ L	de
modificateur (Pd 0,1% (m/v) + Mg(NO ₃) ₂ 0,06% (m/v))).	

N° de l'étape	Т	Temps d'élévation	Temps de	Débit du gaz
	(°C)	pour atteindre T	maintien à T	interne
		(s)	(s)	(mL·min ⁻¹)
1	110	1	30	250
2	130	15	30	250
3	500	10	20	250
4	1500	0	5	0
5	2450	1	3	250

Notes: Température d'injection: 20°C; Gaz interne: Ar (Prodair/Air liquid; haute pureté); LD = 0,03 ppb (courbes d'étalonnage: 0-2 et 0-5 ppb; n = 10).

Tableau 6.4: Programme de température pour l'analyse de Cd par GFAAS (Perkin-Elmer; modèle SIMAA 6000) (injection multiple; $3 \times 40 \ \mu L$ d'échantillon + 8 μL de modificateur (Pd 0,1% (m/v) + Mg(NO₃)₂ 0,06% (m/v))).

N° de l'étape	Т	Temps d'élévation	Temps de	Débit du gaz
	(°C)	pour atteindre T	maintien à T	interne
		(s)	(s)	(mL·min ⁻¹)
1	120	1	40	250
2	140	15	40	250
3	500	10	20	250
4	1500	0	5	0
5	2450	1	3	250

Notes: Température d'injection: 90°C; Gaz interne: Ar (Prodair/Air liquid; haute pureté); LD = 0,005 ppb (courbe d'étalonnage: 0-0,5 ppb; n = 6).

6.2 Résultats bruts

Les résultats bruts de toutes les expériences présentées dans ce mémoire sont réunis dans les tableaux 6.5 à 6.16 inclusivement.

Échantillon	Temps	[Ca] [NO ₃ ⁻]		[Cl ⁻]
	(h)	(mM)	(mM)	(mM)
4 T0	0	8,65	20,50	10,30
4T3	3	2,50	3,52	1,63
4T4	4	1,31	1,96	0,89
4T5	5	0,83	1,13	0,51
4T6	6	0,77	0,74	0,35
4T7	7	0,48	0,46	0,23
4T8,5	8,5	0,29	0,24	0,14
4T10	10	0,38	0,39	0,35
4T12	12	0,24	0,16	0,13
4T14	14	0,14	0,05	0,04
4T17	17	0,10	0,03	0,04
4T20	20	0,06	0,01	0,06
4T22	22	0,06	0,01	0,09

Tableau 6.5: Résultats bruts pour la première expérience de cinétique d'équilibration d'un dialyseur in situ au lac Tantaré.

Notes: A = 62,30 cm², d γ = 0,14 ± 0,01 mm (moyenne ± écart-type; n = 10), T = 18°C et V = 55 ± 1 cm³ (moyenne ± écart-type; n = 9).

Échantillon	Temps	Dialyseur n°1		Dialyse	eur n°2	Dialyseur n°3	
	(h)	[¹⁰⁹ Cd]	[³ H ₂ O]	[¹⁰⁹ Cd]	[³ H ₂ O]	[¹⁰⁹ Cd]	[³ H ₂ O]
		(10 ⁴ cpm)	(10^4 cpm)	(10 ⁴ cpm)	(10 ⁴ cpm)	(10 ⁴ cpm)	(10 ⁴ cpm)
T0	0	2,14	1,98	1,84	2,00	2,18	1,20
T 1	1	1,92	1,20	2,00	1,26	2,09	1,28
T2	2	1,45	0,79	1,66	0,84	1,45	0,72
T3	3	1,39	0,54	1,19	0,53	1,43	0,58
T4	4	1,03	0,34	1,24	0,34	0,94	0,38
T5	5	0,77	0,22	0,89	0,23	0,86	0,23
T6	6	0,69	0,16	0,72	0,14	0,69	0,15
T7	7	0,55	0,11	0,57	0,09	0,55	0,09
T8,5	8,5	0,41	0,06	0,45	0,05	0,36	0,04
T10	10	0,26	0,02	0,35	0,03	0,34	0,03
T12	12	0,25	0,02	0,24	0,01	0,24	0,01
T14	14	0,19	0,01	0,18	0,00	0,18	0,01
T17	17	0,16	0,03	0,12	0,00	0,13	0,00
T20	20	0,09	0,00	0,08	-0,01	0,09	0,00
T22	22	0,07	0,00	0,06	-0,01	0,06	0,00

 Tableau 6.6: Résultats bruts pour la seconde expérience de cinétique d'équilibration de dialyseurs in situ au lac Tantaré.

Échantillon	Ni		C	Cu	Cd	
	Q _{adsorbé} (nmol)	Q _{élué} (nmol)	Q _{adsorbé} (nmol)	Q _{élué} (nmol)	Q _{adsorbé} (nmol)	Q _{éiué} (nmol)
1-1	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00
1-2	0,03	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00
1-3	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00
2-1	0,24	0,17	0,21	0,17	0,14	0,12
2-2	0,25	0,19	0,22	0,19	0,15	0,13
2-3	0,25	0,18	0,21	0,17	0,15	0,13
3-1	0,46	0,37	0,42	0,35	0,37	0,33
3-2	0,46	0,36	0,41	0,34	0,36	0,34
3-3	0,46	0,35	0,39	0,34	0,34	0,31
4-1	0,72	0,56	0,69	0,58	0,61	0,51
4-2	0,72	0,54	0,69	0,56	0,59	0,48
4-3	0,72	0,55	0,70	0,55	0,60	0,49
5-1	0,89	0,74	0,85	0,74	0,81	0,66
5-2	0,90	0,75	0,87	0,74	0,83	0,70
5-3	0,90	0,79	0,86	0,78	0,84	0,63
6-1	1,15	0,90	1,11	0,84	1,06	0,77
6-2	1,15	0,93	1,11	0,86	1,05	0,79
6-3	1,16	0,93	1,10	0,90	1,05	0,81

Tableau 6.7: Résultats bruts pour l'expérience d'élution en série.

1

Échantillon	Temps	[Cd] (compartiment A)	[Cd] (compartiment B)	
	(min)	(mM)	(μM)	
Blanc		0	0	
1	12	1,02	5,69	
2	15	1,00	5,73	
3	18	0,98	7,20	
4	21	1,00	9,57	
5	24	1,01	11,2	
6	27	1,01	12,6	
7	30	1,00	16,1	
8	33	0,99	15,8	
9	36	0,99	17,5	
10	39	1,02	19,4	
11	42	0,98	20,6	
12	45	0,98	21,9	
13	48	0,99	23,8	
14	51	1,01	25,4	
15	54	0,99	27,0	
16	57	0,98	27,9	
17	60	1,00	30,2	

Tableau 6.8: Résultats bruts pour l'expérience de diffusion de Cd avec un gel préparé à partir du second lot d'AcrylAide.

Notes: $A = 28,28 \text{ cm}^2$, $\Delta g = 0,91 \text{ mm}$, $T_{\text{moyenne}} = 19,3^{\circ}\text{C}$ et $V = 300 \text{ cm}^3$.

 Tableau 6.9: Résultats bruts pour l'expérience de diffusion de Cd avec un gel préparé à partir du premier lot d'AcrylAide.

Échantillon	Temps	[Cd] (compartiment A)	[Cd] (compartiment B)	
	(min)	(mM)	(µM)	
Blanc		0	0	
1	12	0,96	1,33	
2	15	0,91	2,14	
3	18	1,02	3,21	
4	21	0,95	4,46	
5	24	0,99	6,47	
6	27	0,97	5,53	
7	30	1,02	6,75	
8	33	0,95	7,51	
9	36	1,02	8,91	
10	39	0,93	9,39	
11	42	0,98	13,3	
12	45	1,02	12,5	
13	48	0,95	14,4	
14	51	0,92	15,4	
15	54	1,00	16,6	
16	57	0,97	17,6	
17	60	0,97	19,1	

Notes: $A = 27,99 \text{ cm}^2$, $\Delta g = 0,89 \text{ mm}$, $T_{moyenne} = 20,2^{\circ}C$ et $V = 300 \text{ cm}^3$.

Échantillon	Temps	Compartiment A			Co	mpartiment	В
	(min)	[Ni]	[Cu]	[Cd]	[Ni]	[Cu]	[Cd]
		(µM)	(µM)	(µM)	(nM)	(nM)	(nM)
Blanc		0	0	0	0	0	0
1	30	30,5	30,2	14,4	0	10,7	9,27
2	60	29,9	29,8	14,7	15,9	40,0	23,0
3	90	28,8	29,6	14,9	35,1	64,5	36,0
4	120	29,6	29,9	15,1	56,7	88,8	52,1
5	150	29,8	30,2	14,9	84,0	116	66,0
6	180	30,0	30,0	14,7	107	144	79,7
7	210	30,0	30,5	14,7	143	174	91,1
8	240	29,1	29,9	15,2	162	201	104
9	270	30,2	29,7	14,8	191	230	117
10	300	30,0	30,2	14,7	213	257	128
11	330	30,3	29,9	14,6	254	294	146
12	360	28,3	29,9	14,8	275	319	159
13	390	29,1	29,9	14,4	296	338	179
14	420	28,3	29,9	14,9	324	371	192
15	450	29,8	29,9	14,6	353	413	205
16	480	28,6	28,8	14,5	386	422	220
17	510	29,5	29,2	14,4	413	451	235
18	540	28,7	30,1	15,0	446	482	248

 Tableau 6.10: Résultats bruts pour l'expérience de diffusion de Ni, Cu et Cd avec un gel

 préparé à partir du second lot d'Acrylaide.

Notes: A = 3,14 cm², $\Delta g = 0.93 \pm 0.01$ mm (moyenne \pm écart-type; n = 10), T_{moyenne} = 21,0°C et V = 300 cm³.

Échantillon	t	Ni		Cu		Cd	
	(h)	Сь	Ce	Сь	Ce	Сь	Ce
		(nM)	(nM)	(nM)	(nM)	(nM)	(nM)
Blanc-1			41,9		31,2		1,36
Blanc-2			31,4		22,3		1,27
Blanc-3			29,5		19,2		1,12
1	6	46,0	194	46,5	138	47,7	154
2-1	6	85,7	357	85,8	322	95,4	322
2-2	6	85,7	381	85,8	344	95,4	344
3	6	138	517	136	495	144	479
4	6	182	714	182	623	193	664

 Tableau 6.11: Résultats bruts pour l'expérience de la masse de métal accumulée en fonction

 de la concentration de métal dans la solution externe.

Notes: A = 3,14 cm², δ = 0,44 mm, f_e = 0,8, Δ g = 0,42 ± 0,02 et 0,91 ± 0,02 mm (moyenne ± écart-type; n = 24), γ = 0,13 mm, T_{moyenne} = 22,9°C, V_e = 1 cm³ et V_g = 0,17 cm³.

Échantillon	t	Ni		Cu		Cd	
	(h)	Сь	C.	Сь	Ce	Сь	C.
		(nM)	(nM)	(nM)	(nM)	(nM)	(nM)
Blanc-1			18,7		8,66		0,81
Blanc-2			39,5		8,03		0,43
Blanc-3			29,1		7,87		1,07
1	1	98,7	46,2	91,5	20,3	102	28,1
2	2	98,7	79,9	91,5	39,8	102	56,0
3	3	98,7	144	91,5	88,4	102	101
4	4	98,7	167	91,5	124	102	143
5	5	98,7	221	91,5	156	102	180
6	6	98,7	255	91,5	201	102	211
7	7	98,7	283	91,5	220	102	235

 Tableau 6.12: Résultats bruts pour l'expérience de la masse de métal accumulée en fonction du temps d'exposition.

Notes: A = 3,14 cm², δ = 0,44 mm, f_e = 0,8, Δ g = 0,87 ± 0,02 mm (moyenne ± écart-type; n = 32), γ = 0,13 mm, T = 21,8°C, V_e = 1 cm³ et V_g = 0,17 cm³.

Échantillon	Épaisseur totale	C _e (Ni)	C_{e} (Cd)	
	(mm)	(nM)	(nM)	
BL-1	0,15	9,88	0,10	
BL-2	0,15	8,35	0,06	
BL-4	0,68	14,3	0,12	
BL-5	0,68	12,6	0,39	
BL-7	1,08	24,5	0,74	
BL-8	1,08	17,9	0,24	
TA2-1	0,15	251	70,3	
TA2-2	0,15	267	72,9	
TA2-3	0,15	266	72,0	
TA2-4	0,68	66,5	17,3	
TA2-5	0,68	73,1	19,4	
TA2-6	0,68	71,2	17,9	
TA2-7	1,08	59,6	13,2	
TA2-8	1,08	50,2	13,6	
TA2-9	1,08	53,6	14,4	
TA12-1	0,15	179	34,6	
TA12-2	0,15	173	33,3	
TA12-3	0,15	166	29,0	
TA12-4	0,68	52,7	10,9	
TA12-5	0,68	53,7	10,5	
TA12-6	0,68	53,4	10,6	
TA12-7	1,08	40,3	7,20	
TA12-8	1,08	36,0	7,16	
TA10.0	1.00	24.1	6.69	

Tableau 6.13: Résultats bruts pour le déploiement d'échantillonneurs DGT dans le lac Tantaré (première campagne).

TA12-91,0834,16,68Notes: A = 3,14 cm², $\Delta g = 0,53 \pm 0,01$ et $0,93 \pm 0,01$ mm (moyenne \pm écart-type; n =10),fe = 0,8, $\gamma = 0,15$ mm, t = 95 h, T_{moyenne} = 20,1°C (épilimnion à 2 m), T_{moyenne} = 5,7°C(hypolimnion à 12 m), Ve = 1 cm³ et Vg = 0,17 cm³.
Échantillon	Épaisseur totale	C _e (Ni)	$C_{e}(Cd)$
	(mm)	(nM)	(nM)
BL-1	0,14	8,86	0,71
BL-2	0,14	2,39	0,08
BL-3	0,14	5,28	1,37
BL-4	0,66	7,50	0,20
BL-5	0,66	5,11	0,06
BL-6	0,66	1,02	0,01
BL-7	1,05	3,75	0,00
BL-8	1,05	2,90	0,06
BL-9	1,05	3,07	0,00
PU-1	0,14	274	44,6
PU-2	0,14	299	51,1
PU-3	0,14	287	47,2
PU-4	0,66	113	17,2
PU-5	0,66	111	18,5
PU-6	0,66	117	20,0
PU-7	1,05	70,4	14,9
PU-8	1,05	75,1	15,6
PU-9	1,05	74,3	15,2
CO-1	0,14	148	27,2
CO-2	0,14	144	28,2
CO-3	0,14	142	30,5
CO-4	0,66	73,3	14,1
CO-5	0,66	71,1	13,4
CO-6	0,66	76,2	14,3
CO-7	1,05	55,0	11,2
CO-8	1,05	53,2	10,2
CO-9	1,05	45,2	10,0

Tableau 6.14: Résultats bruts pour le déploiement d'échantillonneurs DGT dans le lacPussort et le lac Cochon (deuxième campagne).

Notes: $A = 3,14 \text{ cm}^2$, $\Delta g = 0,52 \pm 0,02 \text{ et } 0,91 \pm 0,01 \text{ mm}$ (moyenne \pm écart-type; n = 27), f_e = 0,8, $\gamma = 0,14 \text{ mm}$, t = 95 h, T_{moyenne} = 15,8°C (lac Pussort), T_{moyenne} = 15,3°C (lac Cochon), V_e = 1 cm³ et V_g = 0,17 cm³.

Échantillon	Profondeur	T _{moyenne}	Ni		Cu		Cd	
	(m)	(°C)	D (10 ⁻⁶	Ce	D (10 ⁻⁶	C.	D (10 ⁻⁶	Ce
			$cm^2 \cdot s^{-1}$)	(nM)	$cm^2 \cdot s^{-1}$)	(nM)	cm ² ·s ⁻¹)	(nM)
BL-1				66,1		13,1		0,68
BL-2				79,4		15,6		0,48
BL-5				90,5		4,41		0,35
BL-6				91,7		4,72		0,41
C.5.1	1,5	11,5	4,57	304	4,93	79,6	4,82	37,7
C.5.2	3,5	11,5	4,57	328	4,93	84,5	4,82	36,5
C.5.3	5,5	11,5	4,57	320	4,93	92,8	4,82	37,6
C.5.4	6,5	11,4	4,55	316	4,91	85,1	4,81	39,8
C.5.5	7,0	11,4	4,55	303	4,91	68,8	4,81	35,8
C.5.6.1	7,5	11,2	4,52	341	4,88	65,8	4,77	33,8
C.5.6.2	7,5	11,2	4,52	288	4,88	44,2	4,77	32,4
C.5.7.1	8,0	9,9	4,33	289	4,68	40,1	4,58	33,6
C.5.7.2	8,0	9,9	4,33	297	4,68	46,9	4,58	33,9
C.5.8	8,5	9,3	4,25	293	4,59	46,0	4,49	33,8
C.5.9	9,0	8,7	4,16	238	4,50	46,1	4,40	32,6
C.5.10	9,5	8,3	4,11	235	4,44	54,4	4,34	33,4
C.5.11	10,0	7,7	4,03	325	4,35	94,1	4,25	39,8
C.5.12	11,0	6,5	3,86	292	4,17	35,7	4,08	30,1
C.5.13	12,0	6,1	3,81	289	4,11	41,2	4,02	27,3
C.5.14	13,0	6,0	3,80	265	4,10	23,6	4,01	23,5
C.5.15	14,0	5,9	3,78	279	4,09	26,6	4,00	21,8

Tableau 6.15: Résultats bruts pour les profils de Ni, Cu et Cd dans la colonne d'eau du lacTantaré avec les échantillonneurs DGT (troisième campagne).

Notes: A = 3,14 cm², $\Delta g = 0.85 \pm 0.03$ mm (moyenne \pm écart-type; n = 50), f_e = 0.8, $\gamma = 0.14$ mm, t = 14 jours, V_e = 1 cm³ et V_g = 0.17 cm³.

Tableau 6.16: Résultats bruts pour les profils de Ni, Cu et Cd dans la colonne d'eau du lac Tantaré avec les dialyseurs in situ (troisième campagne) (moyenne \pm écart-type; n = 3).

Échantillon	Profondeur	[Ni]	[Cu]	[Cd]
	(m)	(nM)	(nM)	(nM)
C.5.1	1,5	2,1 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,308 ± 0,005
C.5.2	3,5	2,0 ± 0,3	1,5 ± 0,1	0,31 ± 0,03
C.5.3	5,5	2,1 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,29 ± 0,02
C.5.4	6,5	2,4 ± 0,3	1,7 ± 0,4	0,28 ± 0,03
C.5.5	7,0	2,7 ± 0,6	1,9 ± 0,4	0,34 ± 0,05
C.5.6	7,5	2,7 ± 0,7	1,7 ± 0,2	0,30 ± 0,01
C.5.7	8,0	2,6 ± 0,5	1,9 ± 0,5	0,27 ± 0,04
C.5.8	8,5	$2,4 \pm 0,1$	1,3 ± 0,3	0,28 ± 0,01
C.5.9	9,0	2,5 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,300 ± 0,005
C.5.10	9,5	2,09 ± 0,08	1,6 ± 0,1	0,28 ± 0,03
C.5.11	10,0	$2,5 \pm 0,3$	1,7 ± 0,4	0,31 ± 0,02
C.5.12	11,0	2,6 ± 0,4	1,5 ± 0,4	0,276 ± 0,005
C.5.13	12,0	2,7 ± 0,3	1,2 ± 0,4	0,28 ± 0,01
C.5.14	13,0	2,7 ± 0,4	1,3 ± 0,3	$0,23 \pm 0,02$
C.5.15	14,0	3,1 ± 0,4	1,7 ± 0,6	0,26 ± 0,04

6.3 Masse de métal accumulée en fonction du temps d'exposition pour des gels préparés avec le bisacrylamide comme agent liant

Avant de prendre la décision de travailler seulement avec des gels préparés à partir d'acrylamide et d'AcrylAide, nous avons débuté nos travaux sur la technique DGT avec des gels préparés avec le bis-acrylamide comme agent liant.

Cette expérience, décrite en détail à la section 2.3.4, avait pour objectif de vérifier, pour des échantillonneurs DGT, la proportionnalité entre la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 et le temps d'exposition. Une seule épaisseur totale de diffusion (gel de diffusion + membrane filtrante) a été utilisée, soit 0,85 mm. Les figures 6.1a et 6.1b présentent respectivement les résultats de cette expérience pour Ni et Cd. Les résultats bruts sont présentés dans le tableau 6.17.



Figure 6.1: Variation de la masse de métal accumulée par la résine Chelex-100 (Q) en fonction du temps d'exposition pour: (a) Ni et (b) Cd. Les symboles représentent les mesures expérimentales; les droites sont prédites en utilisant nos mesures expérimentales de C_b, A, t, Δg , γ , δ ainsi que les valeurs de D tirées de Li et Gregory (1974) et corrigées pour la température.

La figure 6.1 montre que les relations entre Q et le temps d'exposition sont linéaires pour Ni et Cd. Les résultats pour Cu ne sont pas acceptables parce que les témoins présentaient des

concentrations en Cu très élevés et variables. À ce moment des travaux avec la technique DGT, nous n'avions que très peu de contrôle sur la contamination en métaux par les réactifs et par les membranes filtrantes.

 Tableau
 6.17: Résultats bruts pour l'expérience de la masse de métal accumulée en fonction du temps d'exposition pour des gels préparés à partir du bis-acrylamide comme agent liant.

Échantillon	t	Ni		Cd		
	(h)	Сь	C.	Сь	Ce	
		(nM)	(nM)	(nM)	(nM)	
Blanc-1			17,9		0,68	
Blanc-2			19,9		0,90	
Blanc-3			16,7		0,60	
1	1	98,0	38,7	102	32,0	
2	2	98,0	102	102	73,7	
3	3	98,0	106	102	100	
4	4	98,0	165	102	151	
5	4,5	98,0	174	102	163	
6	5	98,0	203	102	196	
7	5,5	98,0	194	102	188	
8	6	98,0	239	102	241	
9	7	98,0	268	102	257	

Notes: A = 3,14 cm², $\Delta g = 0,72 \pm 0,01$ mm (moyenne ± écart-type; n = 36), f_e = 0,8, $\gamma = 0,13$ mm, T = 23,0°C, V_e = 1 cm³ et V_g = 0,17 cm³.

En utilisant nos valeurs expérimentales de C_b, A, t, Δg , γ , δ ainsi que les valeurs de D tirées de Li et Gregory (1974) et corrigées pour la température au moyen de l'équation 3.8, nous avons tracé à la figure 6.1 les relations prédites entre Q et le temps d'exposition. Il est à noter que nous avons utilisé la valeur expérimentale de la DBL (δ ; 0,44 mm) déterminée à la section 3.2.4 précédente étant donné que l'agitation (250 rpm) de la solution externe était identique pour les deux expériences. Également, comme nous n'avons pas mesuré les coefficients de diffusion dans ce type de gel, nous avons utilisé les coefficients de diffusion dans l'eau (D; Li et Gregory, 1974). Nos résultats expérimentaux sont un peu plus faibles que ceux prédits. Le meilleur ajustement des mesures expérimentales est obtenu pour $D_g =$ 0,75·D (Ni et Cd). Ces résultats montrent que la technique DGT donne des résultats (Q vs temps d'exposition) qui peuvent être prédits théoriquement si on connaît la valeur de D aussi bien avec des gels préparés à partir du bis-acrylamide que de l'AcrylAide.