

Université du Québec
INRS-Eau

**DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE POUR
MESURER *IN SITU* DE FAIBLES CONCENTRATIONS
D'ORTHOPHOSPHATES**

Par
Eric Gaudreau
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

Examineur externe

Régis Simard
Agriculture Canada

Examineur interne

H. Gerald Jones
INRS-Eau
Université du Québec

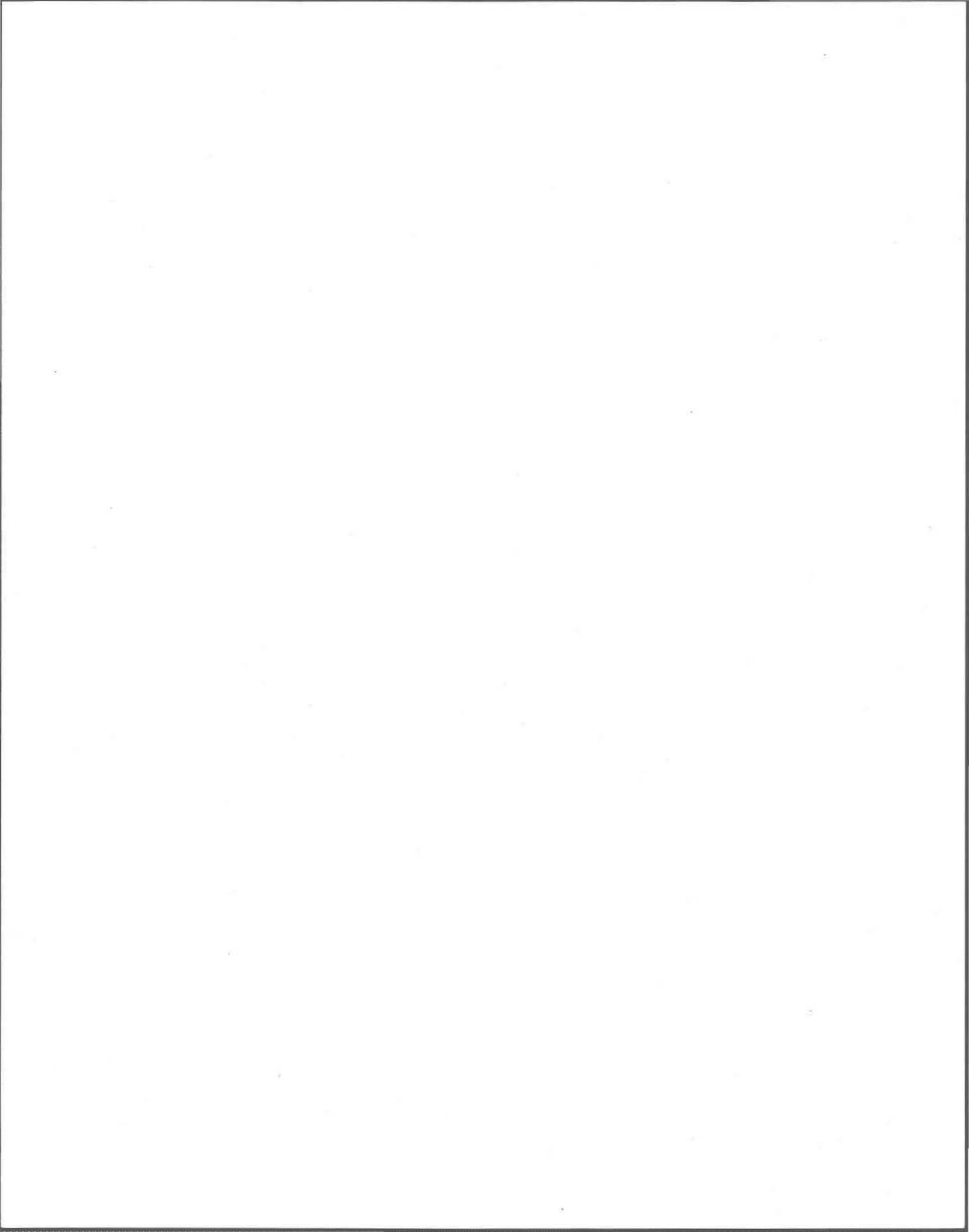
Directeur de recherche

André Tessier
INRS-Eau
Université du Québec

Novembre 1997



*Il ne faut jamais désespérer lorsqu'une situation
semble perdue ou sans issue, la lumière au bout du tunnel finira bien par
resurgir un moment donné, même si cela peut prendre du temps...*

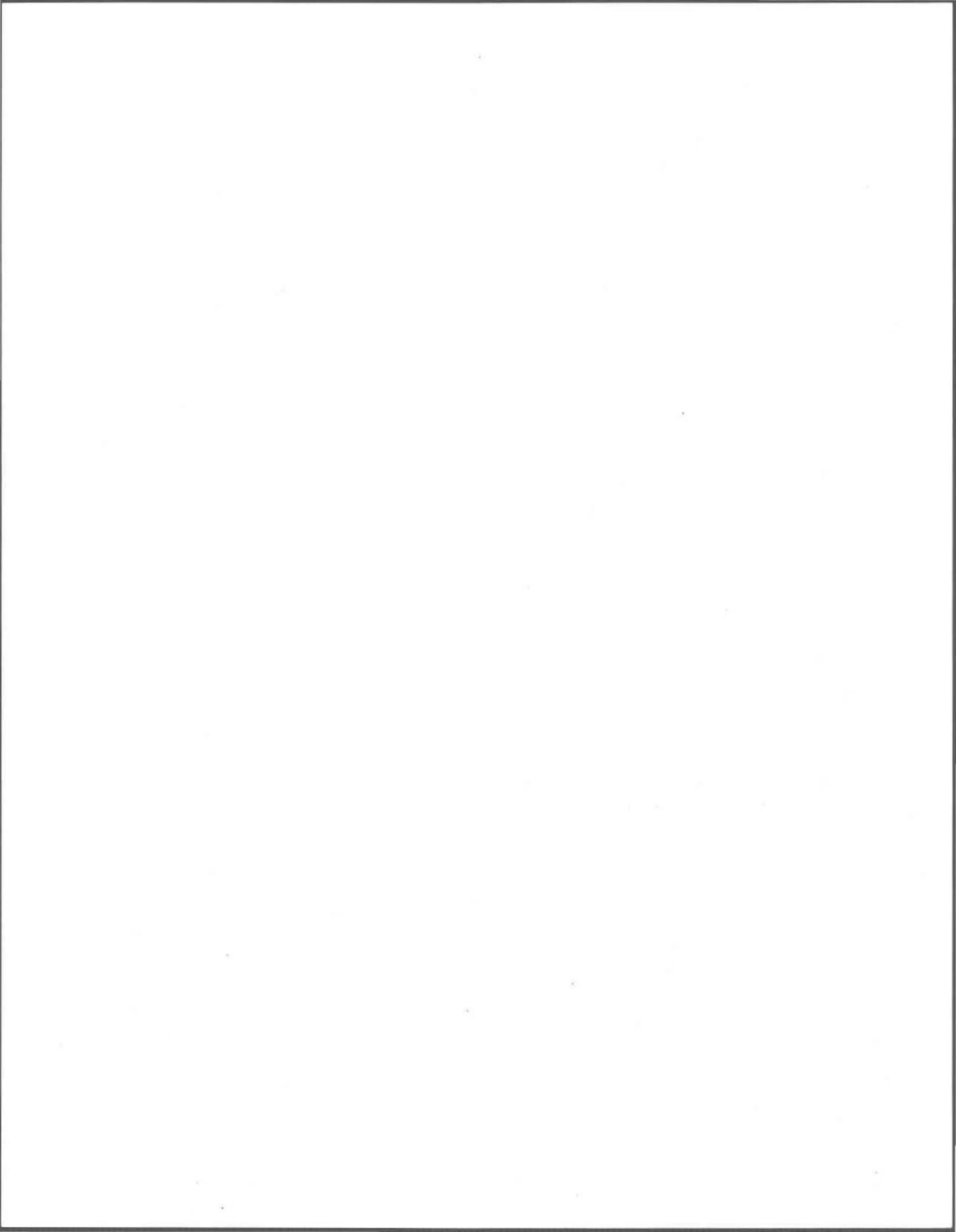


REMERCIEMENTS

J'aimerais par la présente remercier le Dr André Tessier, pour son professionnalisme, sa grande disponibilité et son encadrement pour ce projet de maîtrise qui a comporté son lot de difficultés. J'aimerais également remercier Lise Rancourt pour ses nombreux conseils au laboratoire, ainsi que le Dr Richard Devitre pour son apport technique et théorique, et Sophie Duchesne pour son aide apportée dans la résolution d'une équation numérique.

Je m'en voudrais de passer sous silence l'aide apportée par tous les techniciens du laboratoire, en particulier Sylvie St-Pierre et Michelle G. Bordeleau qui ont su résoudre mes nombreux problèmes d'instrumentation. J'aimerais remercier aussi tous ceux qui ont travaillé avec moi au laboratoire et qui ont su garder leur enthousiasme, maintenant ainsi un climat des plus agréable au travail.

Mes derniers remerciements vont à ma famille qui m'a supporté tout au long de ma maîtrise et à tous mes amis de la maîtrise avec qui j'ai passé deux années très enrichissantes à tous les points de vue.



RÉSUMÉ

Dans les vingt dernières années, des progrès considérables ont été faits au regard des méthodes analytiques et des protocoles de manipulation propres requis pour mesurer les métaux traces dissous et particulaires à des concentrations subnanomolaires dans les eaux naturelles [Bruland et al., 1985; Ahlers et al., 1990]. Il en est de même pour les concentrations d'orthophosphates (o-PO_4) que l'on veut mesurer à des niveaux très faibles dans certaines eaux naturelles. Les risques de contamination des échantillons par l'équipement d'échantillonnage, les instruments de filtration, les réactifs employés et les contenants utilisés, sont constamment présents lorsque l'on veut mesurer de faibles concentrations. Ceci amène la nécessité de développer des méthodes de mesure *in situ*, c'est-à-dire sur le terrain même, pour minimiser ces problèmes.

La technique préconisée pour mesurer les concentrations d'orthophosphates dans la présente étude sera celle du gradient de diffusion dans les films minces d'où l'abréviation DGT (Diffusionnal Gradient in Thin Films). Cette technique a été récemment développée et utilisée pour mesurer quantitativement des espèces labiles de métaux traces *in situ* dans les eaux douces et marines [Davison et al., 1994]. Le but de cette recherche est donc de développer et d'appliquer en laboratoire cette technique pour les orthophosphates. Cette méthode pourra être ensuite employée pour quantifier les orthophosphates dans la colonne d'eau d'un lac ou à l'interface eau-sédiment où plusieurs réactions diagénétiques (transformations chimiques et physiques) se produisent.

Le principe de fonctionnement d'un échantillonneur DGT est le suivant. Sur un support rigide, un piège est déposé pour les phosphates et, par dessus, un gel diffusif de polyacrylamide qui est en contact avec la solution à analyser. Le gel diffusif sert à contrôler le transport d' o-PO_4 par diffusion moléculaire de la solution externe vers le piège où il est fixé. Si le piège choisi est efficace et si l'épaisseur du gel diffusif est adéquate, la quantité d' o-PO_4 fixée par le piège peut être reliée à la concentration d' o-PO_4 dans la solution externe. Comme piège pour les phosphates, les oxyhydroxydes de fer ont été privilégiés en raison de leur capacité reconnue pour adsorber fortement les phosphates. On a essayé d'associer les oxyhydroxydes de fer à des supports de diverses façons: précipitation dans des gels ou des filtres de papier, déposition sur des filtres de papier et incorporation dans un gel de particules de ferrihydrite fraîche déjà formées. La seule façon qui a donné une relation linéaire entre la masse d' o-PO_4 fixée et le temps d'exposition de l'échantillonneur DGT à une solution d' o-PO_4 est la dernière mentionnée, qui a été adoptée pour les mesures suivantes. Parmi les problèmes rencontrés avec les autres façons d'associer les oxyhydroxydes de fer à des supports, mentionnons: i) la contamination des sels de fer avec du phosphate qui devient importante lorsque de fortes concentrations d'oxyhydroxydes de fer déposées sur des filtres sont utilisées; ii) la cinétique lente de réaction du phosphate avec l'oxyhydroxyde de fer lorsque celui-ci est à l'intérieur d'une matrice comme un filtre de papier; iii) et la faible réactivité avec le phosphate des oxyhydroxydes de fer précipités dans une matrice comme un gel ou un filtre de papier.

Des mesures du coefficient de diffusion de l' o-PO_4 et du Cl^- dans des gels de polyacrylamide à différentes valeurs de pH ont montré que ce coefficient est plus petit que celui mesuré dans l'eau

pour l'o-PO₄ et identique à celui mesuré dans l'eau pour le chlorure. D'autres mesures ont montré que la concentration d'o-PO₄ dans un gel de polyacrylamide équilibré avec une solution d'o-PO₄ est plus faible que la concentration dans la solution; ceci indique une interaction du gel avec le phosphate. L'accumulation d'o-PO₄ dans les échantillonneurs DGT ne semble pas dépendre de la force ionique; une conclusion semblable a été obtenue par Zhang et Davison (1995) pour des métaux traces.

L'ensemble de ces résultats montre que la technique DGT est prometteuse pour mesurer des concentrations d'o-PO₄ *in situ*. Des calculs simples montrent la limite de détection et les facteurs de concentration de l'o-PO₄ qui peuvent être raisonnablement espérés en fonction du temps d'exposition de l'échantillonneur et de l'épaisseur du gel diffusif.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES FIGURES	xv
1 INTRODUCTION	1
1.1 Importance de mesurer la concentration de PO_4 en milieu lacustre.....	1
1.2 Méthodes utilisées pour la mesure des o- PO_4	6
1.2.1 Méthodes colorimétriques.....	6
1.2.2 Autres méthodes.....	7
1.3 Objectif.....	9
2 DESCRIPTION DE LA MÉTHODE DGT	11
2.1 Description d'un échantillonneur DGT.....	11
2.2 Explication du principe.....	13
2.3 Équations principales.....	14
2.4 Développement de la méthode DGT pour mesurer les métaux traces.....	16
2.5 Mesures antérieures de P par la méthode DET et DGT.....	17
2.5.1 Utilisation de la technique DET.....	17
2.5.2 Utilisation de la technique DGT.....	18
2.6 L'adsorption des orthophosphates sur les oxyhydroxydes de fer.....	18
3 MÉTHODOLOGIE	21
3.1 Préparation des gels.....	21
3.1.1 Préparation du gel diffusif de polyacrylamide de 1 mm.....	21
3.1.2 Préparation des couches de gel de polyacrylamide comme support pour la précipitation d'oxyhydroxydes de fer.....	23

3.1.3 Préparation des couches de gel d'agarose comme support pour la précipitation d'oxyhydroxydes de fer	24
3.2 Préparation de la ferrihydrite.....	25
3.3 Préparation du piège à base d'oxyhydroxydes de fer	28
3.3.1 Oxydation de Fe(II) introduit dans une mince couche de gel de polyacrylamide.....	28
3.3.2 Précipitation de Fe(III) introduit dans une mince couche de gel de polyacrylamide.....	29
3.3.3 Précipitation de Fe(III) introduit dans une mince couche de gel d'agarose.....	29
3.3.4 Précipitation de Fe(III) introduit dans un filtre de papier	30
3.3.5 Incorporation de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées dans une mince couche de gel de polyacrylamide.....	31
3.3.6 Déposition de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées sur un filtre.....	31
3.4 Échantillonneurs utilisés.....	33
3.5 Récupération et analyse du PO ₄ et du Fe.....	33
3.5.1 Réactifs pour dissoudre le fer et libérer le PO ₄	33
3.5.2 Analyse du PO ₄	34
3.5.3 Analyse du Fe.....	35
3.6 Performance de la méthode DGT.....	35
3.6.1 Accumulation de PO ₄ en fonction du temps dans un échantillonneur DGT	36
3.6.1.1 Piège utilisé: oxyhydroxydes de fer précipités dans un gel de polyacrylamide.....	36
3.6.1.2 Piège utilisé: filtre de papier imprégné d'oxyhydroxydes de fer	36
3.6.1.3 Piège utilisé: oxyhydroxydes de fer préformés incorporés dans un gel de polyacrylamide.....	37
3.6.1.4 Piège utilisé: oxyhydroxydes de fer déposés sur un filtre	37
3.6.2 Vérification de la capacité des oxyhydroxydes de fer pour adsorber les phosphates.....	37
3.6.3 Effet de la force ionique sur l'accumulation de PO ₄	38
3.6.4 Adsorption du PO ₄ sur la ferrihydrite seule	38
3.6.5 Adsorption du PO ₄ sur la ferrihydrite dans un gel de polyacrylamide ou un filtre de papier	39
3.7 Diffusion et réaction du PO ₄ dans les gels de polyacrylamide.....	40
3.7.1 Expérience 1.....	40
3.7.2 Expérience 2.....	40
3.7.3 Expérience 3.....	41
3.8 Cinétique d'adsorption du PO ₄ sur la ferrihydrite.....	41
3.9 Réactifs, nettoyage, précautions et contaminations.....	42
3.9.1 Réactifs et eau ultrapure	42
3.9.2 Nettoyage du matériel.....	42
3.9.3 Précautions et contaminations.....	43

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION	45
4.1 Mesure colorimétrique de PO ₄ : vérification des interférences par le fer	45
4.2 Choix d'un piège efficace pour le PO ₄ dans la méthode DGT	46
4.2.1 Piège utilisé: oxydation de Fe(II) introduit dans une mince couche de gel de polyacrylamide	46
4.2.1.1 Inconvénients et avantages des types d'échantillonneur DGT	48
4.2.2 Piège: précipitation de Fe(III) introduit dans une mince couche de gel de polyacrylamide	50
4.2.3 Précipitation de Fe(III) dans une mince couche de gel d'agarose	50
4.2.4 Piège utilisé: précipitation de Fe(III) dans un filtre de papier	51
4.2.4.1 Caractéristiques de préparation et accumulation de PO ₄	51
4.2.4.2 Cinétique d'adsorption du PO ₄	54
4.2.5 Piège utilisé: particules d'oxyhydroxydes de fer déposées sur un filtre	58
4.2.6 Piège utilisé: incorporation dans un gel de polyacrylamide de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées	58
4.3 Interaction entre le PO ₄ et le gel de polyacrylamide	62
4.4 Détermination du coefficient de diffusion de PO ₄ dans le gel de polyacrylamide	63
4.4.1 Mesure à partir des courbes de masse vs le temps d'exposition	63
4.4.2 Mesure à partir de la diffusion du PO ₄ dans un gel suspendu	66
4.4.3 Mesure à partir du temps d'équilibration d'un gel	66
4.4.4 Comparaison des valeurs de D mesurées dans les gels de polyacrylamide et dans l'eau	67
4.5 Effet de la force ionique	72
4.6 Mesure de la capacité en PO ₄ d'un échantillonneur DGT	73
4.7 Estimation de la concentration de PO ₄ mesurable	75
4.7.1 Concentration de PO ₄ minimale mesurable	76
4.7.2 Facteurs de concentration	76
5 CONCLUSION	79
5.1 Méthode retenue	79
5.2 Conditions requises pour appliquer la technique DGT	80
5.3 Coefficient de diffusion et interaction du phosphate	80
5.4 Recommandations	81
BIBLIOGRAPHIE	83
ANNEXES	89

A-1: Expérience d'adsorption du PO_4 sur des oxyhydroxydes de fer seuls.....	89
A-2: Accumulation de PO_4 dans un échantillonneur DGT selon la loi de Fick.....	90
A-3: Cinétique d'adsorption du PO_4	91
A-4: Expériences sur la réactivité du PO_4 avec un gel de polyacrylamide.....	93

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Quantités moyennes de P produites annuellement par personne ou par tête de bétail [Vallentyne, 1974]. Basées sur des statistiques américaines de 1965-70.	3
Tableau 4.1: Vérification des interférences des oxyhydroxydes de fer dissous dans $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,1 M + HCl 0,01 M sur les mesures du PO_4 par colorimétrie à différents rapports Fe/P. Comparaison des valeurs attendues et mesurées (moyenne \pm écart-type; n = 3).....	45
Tableau 4.2: Valeurs du coefficient de diffusion D du PO_4 et du Cl^- mesuré à 22 °C dans des gels de polyacrylamide selon trois méthodes à différents pH.	71
Tableau 4.3: Valeurs des coefficients de diffusion D du PO_4 et du Cl^- et D_c des solutions de phosphates dans l'eau à 22 °C.	72
Tableau A1.1: Quantités de PO_4 et de Fe utilisées pour effectuer l'expérience d'adsorption du PO_4 sur des oxyhydroxydes de fer seuls. Les concentrations de PO_4 attendues à être adsorbées et mesurées pour chacune des expériences sont aussi mentionnées.....	89
Tableau A2.1: Accumulation de PO_4 exprimée en μg dans un montage DGT de type 1 (fenêtre de 38,48 cm^2 de surface) et de type 2 (fenêtre de 3,14 cm^2 de surface) selon l'équation (2.5) pour des solutions de PO_4 de 1,61 et 3,23 μM à 22 °C (gel diffusif de 1,35 mm d'épaisseur et $D = 5,32 \times 10^{-6}$ cm^2/sec).....	90
Tableau A3.1: Données expérimentales sur la cinétique d'adsorption du PO_4 sur des filtres de papier imprégnés d'oxyhydroxydes de fer avec une solution de départ de PO_4 de a) 6,65 μM et b) 10 μM à 22 ± 1 °C et à pH 5.	91
Tableau A4.1: Données expérimentales établissant la comparaison entre la concentration de PO_4 attendue dans la solution (C_{sol}), celle mesurée à la fin de l'expérience (C_{mes}) et celle trouvée dans le gel (C_{gel}) après avoir trempé ce dernier dans des solutions de 32, 129, 226 et 323 μM à 22 ± 1 °C pendant 5 heures et aux pH suivants: 4, 7 et 10.	93
Tableau A4.2: Données expérimentales établissant la comparaison entre la concentration de Cl^- attendue dans la solution (C_{sol}), celle mesurée à la fin de l'expérience (C_{mes}) et celle trouvée dans le gel (C_{gel}) après avoir trempé ce dernier dans des solutions de 28, 113, 197 et 282 μM à 22 ± 1 °C pendant 5 heures et aux pH suivants: 4, 7 et 10.	94

Tableau A4.3: Données expérimentales et modélisées (avec $D = 3,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à pH 7 et $3,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à pH 10) selon l'équation (4.4) de la concentration de PO_4 dans un morceau de gel en fonction de la distance parcourue dans le gel suspendu au-dessus d'une solution de 1,61 mM de PO_4	95
Tableau A4.4: Données expérimentales et modélisées (avec $D = 18,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$) selon l'équation (4.4) de la concentration de Cl^- dans un morceau de gel en fonction de la distance parcourue dans le gel suspendu au-dessus d'une solution de 1,41 mM de Cl^-	97
Tableau A4.5: Données expérimentales et modélisées selon l'équation (4.4) du % de PO_4 et de Cl^- récupéré d'un morceau de gel ayant trempé dans une solution de 1,61 mM de PO_4 et 1,41 mM de Cl^- à $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant diverses périodes de temps aux pH suivants: 4, 7 et 10. La modélisation a été effectuée avec une valeur de D de $18,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ pour Cl^- et de $5,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à pH 4, $5,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à pH 7 et $4,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à pH 10 pour PO_4	98

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1: Échange de P entre les différents compartiments eau-sédiment ($P_i = P$ inorganique; $P_o = P$ organique) 5
- Figure 2.1: Représentation schématique de la concentration d'un soluté dans un échantillonneur DGT en contact avec une solution où la concentration du soluté est C_b (DBL; Diffusive Boundary Layer ou couche limite stagnante). Échantillonneur DGT en vue explosée: ① support ② piège ③ gel diffusif ④ membrane de nitrate de cellulose ⑤ support avec fenêtre. 12
- Figure 2.2: Modèle de structure pour la complexation de surface entre les oxyhydroxydes de fer et les phosphates avec en (a) des complexes mononucléaires et en (b) des complexes binucléaires. Les formes majeures de phosphates adsorbés dépendent du pH de la solution. 19
- Figure 2.3: Courbe d'absorption du PO_4 en fonction du pH pour la ferrihydrite 2 lignes (oxyhydroxyde de fer amorphe) produite par le logiciel HYDRAQL à partir des constantes d'adsorption, des constantes d'acidité et des valeurs de A et N_s tirées de Côté (1996). Les concentrations respectives de Fe et de PO_4 utilisées sont 1 mM et 2 μM 20
- Figure 3.1: Structure d'un gel de polyacrylamide formé par copolymérisation d'un monomère d'acrylamide et d'un agent liant bis-acrylamide. 23
- Figure 3.2: (a) Mécanisme de gélation de l'agarose: ① formation de brins de dimensions et formes aléatoires ② formation de la double hélice (structure tertiaire) ③ formation du réseau macroréticulaire et (b) fragment de la double hélice d'agarose; les grandeurs sont données en Angström. 26
- Figure 3.3: Représentation schématique des deux types d'échantillonneurs DGT utilisés: (a) type 1: deux plaques de Plexiglas (Teflon ou HDPE) retenues ensemble par des vis et (b) type 2: basé sur le modèle d'un piston. 32
- Figure 4.1: Masse moyenne (\pm écart-type; $n = 3$) de PO_4 accumulée en fonction du temps d'exposition des échantillonneurs DGT de type 1 à une solution de 1,61 μM de PO_4 à pH 5,3. Le piège était constitué par des oxyhydroxydes de fer obtenus par oxydation de Fe (II) dans un gel de polyacrylamide. Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 38,48 \text{ cm}^2$ et $\Delta g = 1,35 \text{ mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 48

- Figure 4.2: Concentration de PO_4 adsorbée sur une suspension de ferrihydrite (a) et sur des oxyhydroxydes de fer précipités dans un gel de polyacrylamide par oxydation de Fe(II) (b). Les rapports Fe/P choisis couvrent la gamme des rapports Fe/P de l'expérience d'accumulation de PO_4 en fonction du temps décrite à la figure 4.1. 49
- Figure 4.3: Masse de PO_4 accumulée en fonction du temps d'exposition des échantillonneurs DGT de type 2 (piston) à une solution de $3,23 \mu\text{M}$ de PO_4 à $\text{pH } 4,3 \pm 0,1$. Le piège était constitué d'un filtre (Whatman no.41) imprégné d'oxyhydroxydes de fer. Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 3,14 \text{ cm}^2$ et $\Delta g = 1,35 \text{ mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 53
- Figure 4.4: Concentration de PO_4 adsorbée sur des oxyhydroxydes de fer précipités dans un filtre de papier (Whatman no.3). Les rapports Fe/P sont semblables à ceux utilisés dans l'expérience dont les résultats sont présentés à la figure 4.3. 54
- Figure 4.5: Cinétique d'adsorption du PO_4 sur des filtres imprégnés d'oxyhydroxydes de fer en contact avec une solution de $6,65 \mu\text{M}$ de PO_4 à un pH de 5 et à $22 \pm 1^\circ\text{C}$. (a) Variation de la concentration de PO_4 dissous en fonction du temps. (b) Logarithme naturel de la concentration de PO_4 dissous en fonction du temps. Les symboles (■) représentent les mesures alors que les courbes sont ajustées avec les valeurs de k et $[\text{PO}_4]_0$ indiquées. 56
- Figure 4.6: Cinétique d'adsorption du PO_4 sur des filtres imprégnés d'oxyhydroxydes de fer en contact avec une solution de $10 \mu\text{M}$ de PO_4 à un pH de 5 et à $22 \pm 1^\circ\text{C}$. (a) Variation de la concentration de PO_4 dissous en fonction du temps. (b) Logarithme naturel de la concentration de PO_4 dissous en fonction du temps. Les symboles (■) représentent les mesures alors que les courbes sont ajustées avec les valeurs de k et $[\text{PO}_4]_0$ indiquées. 57
- Figure 4.7: Masse moyenne (\pm écart-type; $n = 3$) de PO_4 accumulée en fonction du temps d'exposition des échantillonneurs DGT de type 2 (piston) à une solution de $1,61 \mu\text{M}$ de PO_4 à pH 5,3. Le piège était constitué d'un dépôt d'oxyhydroxydes de fer sur un filtre de polysulfone (Gelman HT 200 Tuffryn $0,2 \mu\text{m}$, $165 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 3,14 \text{ cm}^2$ et $\Delta g = 1,35 \text{ mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 59

- Figure 4.8: Masse de PO_4 accumulée en fonction du temps d'exposition des échantillonneurs DGT de type 2 (piston) à une solution de $3,23 \mu\text{M}$ de PO_4 à $\text{pH } 4,3 \pm 0,1$. Le piège était constitué de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées incorporées dans un gel de polyacrylamide. Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 3,14 \text{ cm}^2$ et $\Delta g = 1,35 \text{ mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (a) 1^{er} essai et (b) 2^e essai. 61
- Figure 4.9: Comparaison entre la concentration de Cl^- dans le gel de polyacrylamide et celle mesurée dans la solution. Le gel était exposé aux solutions de Cl^- pendant 5 heures à une température de $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ et aux pH suivants: (a) 4 (b) 7 et (c) 10. Les symboles représentent les mesures dans le gel (■) et la ligne est la droite 1:1 de la concentration en solution. 64
- Figure 4.10: Comparaison entre la concentration de PO_4 dans le gel de polyacrylamide et celle mesurée dans la solution. Le gel était exposé aux solutions de PO_4 pendant 5 heures à une température de $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ et aux pH suivants: (a) 4 (b) 7 et (c) 10. Les symboles représentent les mesures dans le gel (■) et la ligne est la droite 1:1 de la concentration en solution. 65
- Figure 4.11: Concentration de (a) PO_4 et de (b) Cl^- dans une bande de gel de polyacrylamide suspendue au-dessus d'une solution de PO_4 et de Cl^- en fonction de la distance de la solution. Les symboles représentent les mesures expérimentales à pH 7 (■) et 10 (▲) alors que les courbes sont obtenues avec l'équation (4.4) en utilisant les valeurs de D pour la diffusion dans l'eau. 68
- Figure 4.12: Exposition à différents temps d'un gel de polyacrylamide à une solution de PO_4 et de Cl^- . Pourcentages de (a) PO_4 et de (b) Cl^- trouvés dans le gel par rapport aux concentrations présentes en solution aux pH suivants: 4, 7 et 10. Les symboles représentent les mesures expérimentales à pH 4 (×), 7 (■) et 10 (▲); les courbes sont obtenues avec l'équation (4.4) en utilisant des valeurs de D de $18,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ pour le Cl^- et de $5,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ pour le PO_4 à pH 4. 69
- Figure 4.13: Effet de la force ionique sur l'accumulation de PO_4 dans un échantillonneur DGT de type 2 (piston) avec comme piège un filtre (Whatman no.41) imprégné d'oxyhydroxydes de fer exposé à une solution de $3,23 \mu\text{M}$ de PO_4 à $\text{pH } 4,3 \pm 0,1$. Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 3,14 \text{ cm}^2$ et $\Delta g = 1,35 \text{ mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 74

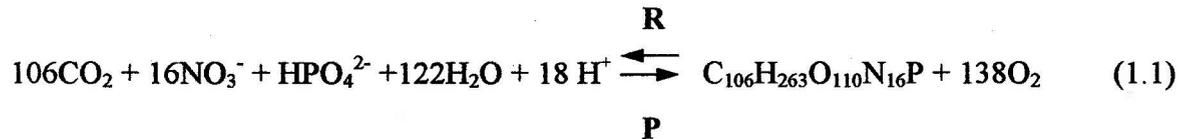
Figure 4.14: Masse de PO_4 accumulée par des oxyhydroxydes de fer préformés incorporés dans un gel de polyacrylamide de $300\ \mu\text{m}$ d'épaisseur dans un échantillonneur DGT en fonction de la concentration de la solution d'exposition. Temps d'exposition des échantillonneurs: 6 heures. Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 3,14\ \text{cm}^2$ et $\Delta g = 1,35\ \text{mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{sec}$ 75

Figure 4.15: Concentration de PO_4 minimale ($[\text{PO}_4]_{\text{min}}$) en fonction du temps d'exposition de l'échantillonneur DGT pour deux épaisseurs de gel diffusif de polyacrylamide: $400\ \mu\text{m}$ et $1\ \text{mm}$. Les valeurs de concentration minimale ont été calculées à partir des équations (4.7) et (4.8) avec les paramètres suivants: $C_{\text{gel}} = 3,23 \times 10^{-8}\ \text{M}$ en PO_4 , $D = 5,32 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{sec}$, $s = 3,14\ \text{cm}^2$ et $V = 1,5\ \text{mL}$ 77

Figure 4.16: Facteur de concentration du PO_4 (F_c) en fonction du temps d'exposition de l'échantillonneur DGT pour deux épaisseurs de gel diffusif de polyacrylamide: $400\ \mu\text{m}$ et $1\ \text{mm}$. Le facteur de concentration a été calculé à partir de l'équation (4.9) avec les paramètres suivants: $C_{\text{gel}} = 3,23 \times 10^{-8}\ \text{M}$ en PO_4 , $D = 5,32 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{sec}$, $s = 3,14\ \text{cm}^2$ et $V = 1,5\ \text{mL}$ 77

1 INTRODUCTION

Une représentation simple de la photosynthèse est donnée par l'équation suivante:



Les plantes utilisent l'énergie solaire pour réduire le carbone inorganique en matière organique (production primaire; représentée ici par $\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}$) et produire de l'oxygène. La réaction (1.1) montre de façon schématisée et simplifiée le cycle du phosphore en milieu lacustre. Les o-PO_4 dissous sont assimilés par les plantes lors de la photosynthèse, pour former essentiellement le réservoir de PO_4 particulaire. La réaction (1.1) est très importante pour plusieurs raisons. Par exemple, les organismes vivants comme les bactéries, les animaux et les humains utilisent cette énergie emmagasinée pour leur métabolisme, ce qui a pour conséquence d'entretenir la vie; en fait, toute la chaîne trophique dépend de la production primaire. La production d'oxygène dépend essentiellement de cette réaction qui est aussi largement responsable des réactions redox observées sur Terre et de la fixation du CO_2 qui est un composant important de l'effet de serre.

1.1 Importance de mesurer la concentration de PO_4 en milieu lacustre

La croissance des plantes requiert 17 éléments dont certains (H, O, S, K, Ca et Mg) sont nettement requis à des concentrations plus élevées. Faisant abstraction des éléments traces, l'équation (1.1) montre que la croissance des plantes (production primaire) requiert essentiellement du carbone, de l'azote et du phosphore. De ces éléments, ceux qui limitent le plus souvent la production primaire sont le phosphore (surtout en milieu lacustre) et l'azote (surtout en milieu marin) [Schindler, 1977; Caraco et al., 1990; Oviatt et al., 1995]. On s'intéresse ici essentiellement au phosphore en milieu lacustre, et plus particulièrement à

la forme orthophosphate qui est celle la plus facilement assimilable par les plantes pour la productivité biologique.

Comme le phosphore est habituellement un élément nutritif limitant dans les lacs pour les plantes, il détermine l'état trophique du lac. Si la concentration de phosphore total est inférieure à 10 $\mu\text{g/L}$, on considère que le lac est oligotrophe, si elle se situe entre 10 et 20 $\mu\text{g/L}$, on considère que le lac est mésothrophe et si la concentration excède 20 $\mu\text{g/L}$, on considère que le lac est eutrophe [Vollenweider, 1968]. Dans ce dernier cas, l'apport élevé de phosphore accentue la croissance des plantes, ce qui conduit à une carence en oxygène du milieu et la «mort» d'un lac s'ensuit, d'où le terme eutrophisation [Vollenweider, 1968; idem, 1975]. De nombreuses études relient l'augmentation de la production primaire à l'augmentation de l'entrée de phosphore [Vollenweider, 1968; Syers et al., 1973; Vallentyne, 1974].

Le phosphore retrouvé en milieu lacustre peut provenir de différentes sources dont voici les principales. Quelques minéraux, dont les apatites (hydroxyapatite, fluorapatite) sont les plus importants, contiennent des phosphates. Ces minéraux sont cependant peu solubles et leurs vitesses de dissolution sont en général faibles; c'est pourquoi ils constituent généralement un apport faible de phosphore. Par contre, lorsque le pH est bas, ces minéraux sont cependant plus solubles accroissant ainsi l'apport de phosphore. Parmi les autres sources de phosphore, mentionnons le drainage des forêts, l'érosion, l'activité des animaux sauvages, la pluie et les retombées sèches, les émissaires d'égoûts (urine et excréments, détergents, restes de nourriture, industries, drainage urbain, infiltration), le drainage agricole (cultures, pâturages, fermes d'élevage) et les boues résiduelles (usines de filtration). À titre d'exemple, le tableau 1.1 donne les quantités moyennes de P produites annuellement par l'homme et les animaux d'élevage.

Tableau 1.1: Quantités moyennes de P produites annuellement par personne ou par tête de bétail [Vallentyne, 1974]. Basées sur des statistiques américaines de 1965-70.

Sources de P	Kg de P / tête-année
Égoûts:	
pertes physiologiques;	0,6
détergents;	1,1
industries, etc.	0,1
Total:	1,8
Transmis à l'eau: ^a	1,6
Agriculture:	
pertes physiologiques;	6
fertilisants.	8
Total:	14
Transmis à l'eau: ^a	0,3

a: Ces valeurs peuvent varier d'un endroit à l'autre.

Le cycle du phosphore en milieu lacustre est encore mal connu. La figure 1.1 montre un schéma simplifié de ce cycle. Les algues constituent souvent la majorité du phosphore particulaire (le phosphore particulaire peut également être du phosphore colloïdal en suspension). La chaîne trophique joue un rôle important dans la redistribution du phosphore qui passe ainsi des plantes vertes aux herbivores, des herbivores aux carnivores et aux décomposeurs (micro-organismes). Tous ces organismes peuvent alors excréter du phosphore organique. Les micro-organismes (bactéries, champignons et protozoaires) sont les agents de décomposition les plus importants, consommant de l'oxygène en brisant la matière organique et en produisant du gaz carbonique [Vallentyne, 1974]. Lors de la décomposition des organismes, une fraction du phosphore organique est remise en solution sous forme d'orthophosphates ou de phosphore organique alors que l'autre fraction est plus réfractaire. En solution, des orthophosphates sont obtenus par minéralisation des phosphates organiques ou par hydrolyse des polyphosphates. Les orthophosphates, tout comme les phosphates organiques, peuvent s'adsorber sur les sédiments en suspension. Les orthophosphates peuvent également être co-précipités, notamment avec les oxydes ou hydroxydes de fer trivalent ou d'aluminium et avec le calcium pour former des apatites.

Comme mentionné auparavant, les orthophosphates s'adsorbent facilement sur les sédiments en suspension, notamment les argiles et les hydroxydes de Fe(III) et de Al(III) [Vollenweider, 1968; idem, 1975]. L'importance établie des oxyhydroxydes de fer pour adsorber le phosphore inorganique suggère que sa mobilité dépend grandement des conditions rédox du milieu. Les formes et les quantités de P en milieu lacustre sont fonction des entrées de P, mais aussi des sorties de P du lac par les ruisseaux de surface et l'infiltration souterraine et des échanges de P (processus chimiques, biochimiques et physiques) entre les différents compartiments eau-sédiment. En solution, les orthophosphates se présentent sous différentes formes selon les équilibres suivants établis par leurs pK de dissociation: $\text{H}_3\text{PO}_4 \Leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ($\text{pK}_1 = 2,15$) $\Leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_2 = 7,20$) $\Leftrightarrow \text{PO}_4^{3-}$ ($\text{pK}_3 = 12,37$) [Greenwood et Earnshaw, 1984].

Plusieurs études montrent que les orthophosphates jouent un rôle central dans le cycle du phosphore. Certaines de ces études ont montré que les concentrations d'orthophosphates dissous, dans les lacs sous nos latitudes, tendent à passer par des cycles saisonniers: le phosphate dissous s'accumule en hiver quand la photosynthèse est faible et devient typiquement indétectable dans l'épilimnion au printemps et en été lorsque la photosynthèse est importante [Vallentyne, 1974; Levine et Schindler, 1980]. En raison des concentrations naturelles faibles de phosphore et la nature des sources de phosphore aux lacs, la prévention ou la réversibilité du processus d'eutrophisation à travers le contrôle du phosphore est généralement considérée plus réalisable que pour les autres nutriments [Syers et al., 1973]. Le désir de contrôler la fertilité des lacs a suscité, depuis les débuts de la limnologie, des travaux de recherche sur les réactions chimiques et biologiques impliquant les éléments nutritifs en milieu lacustre [Hutchinson, 1957]. Le développement de techniques sensibles pour mesurer de faibles concentrations de PO_4 peut donc permettre de mieux comprendre le cycle du P. C'est ce qui a motivé notre travail.

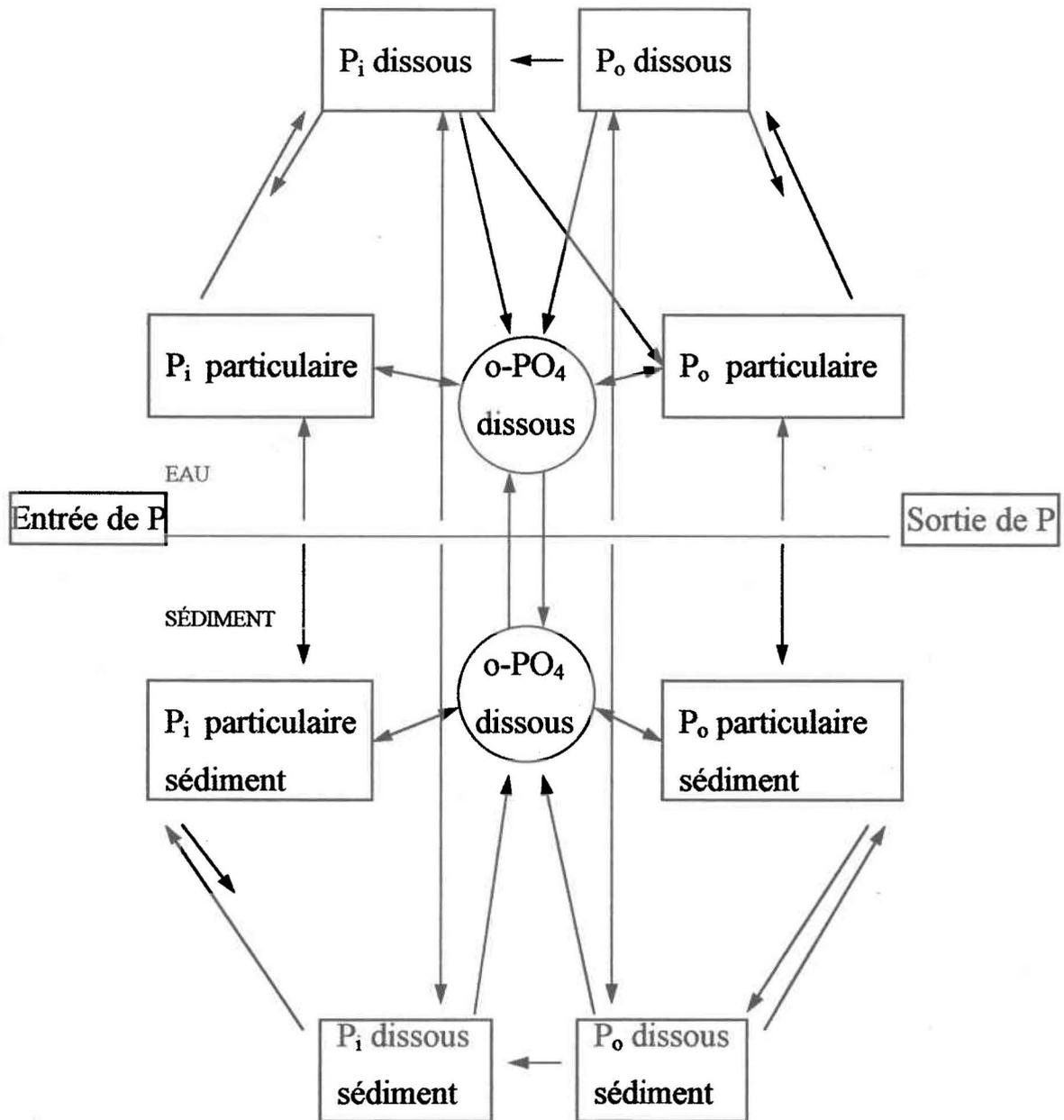


Figure 1.1: Échange de P entre les différents compartiments eau-sédiment (P_i = P inorganique; P_o = P organique).

1.2 Méthodes utilisées pour la mesure des o-PO₄

Voici quelques méthodes utilisées pour mesurer les orthophosphates.

1.2.1 Méthodes colorimétriques

La plupart des méthodes colorimétriques pour mesurer les o-PO₄ impliquent sa réaction avec le molybdate d'ammonium pour former l'acide molybdophosphorique [APHA-AWWA-WPCF, 1985]. L'acide molybdophosphorique réagit avec le vanadium pour former l'acide vanadomolybdophosphorique de couleur jaune qui peut être mesuré entre 400 et 490 nm [APHA-AWWA-WPCF, 1985] avec une limite de détection de 6,5 µM (cellule spectrophotométrique de 1 cm). Si l'acide molybdophosphorique est réduit par le chlorure stanneux, il donne une solution intensément colorée de bleu de molybdène qui peut être mesurée à 690 nm [APHA-AWWA-WPCF, 1985] avec une limite de détection de 97 nM (cellule spectrophotométrique de 1 cm). Pour ces deux méthodes, les interférences sont causées par l'arséniate, la silice, le fluorure, le thorium, le thiosulfate, le thiocyanate ou un excès de molybdate. Une couleur bleue est causée par le fer ferreux mais n'affecte pas les résultats si la concentration de fer ferreux est inférieure à 1,8 mM. Si l'acide molybdophosphorique réagit avec le tartrate de potassium et d'antimoine, il forme un complexe de phosphomolybdate d'antimoine qui est réduit par l'acide ascorbique en un autre complexe de couleur bleue qui peut être mesuré à 660 nm [Murphy et Riley, 1962]. Une limite de détection de 32 nM est obtenue avec un autoanalyseur Technicon. La précision de la méthode est de 2 % à une concentration de 1,9 µM. Les interférences possibles pouvant nuire à la mesure sont l'arséniate, le vanadium, le titane, le zirconium, le germanium, les sulfures, les tannins, la lignine, le chrome hexavalent et une grande concentration de fer pouvant faire précipiter les phosphates. Cette dernière méthode est privilégiée pour le présent travail.

Dans certains milieux aquatiques, les concentrations d'orthophosphates peuvent être plus faibles que les limites de détection de ces méthodes. La sensibilité de ces méthodes peut être augmentée de plusieurs façons. Par exemple, le complexe de bleu de phosphomolybdate peut être concentré par extraction liquide-liquide. En utilisant l'isobutanol ou l'hexanol,

Koroleff (1983) a obtenu une limite de détection de 4 nM. Ces méthodes d'extraction sont cependant laborieuses car elles prennent du temps et impliquent plusieurs étapes de manipulation. En pratique, le niveau des témoins peut être élevé et la précision faible [Ormada-González et Statham, 1991]. Une approche alternative [Taguchi et al., 1985] consiste à concentrer le bleu de phosphomolybdate sur une membrane d'acétate ou de nitrate de cellulose avec dissolution subséquente dans un solvant organique. Une limite de détection de 0,6 nM a été obtenue sans interférence des sels de mer et des silicates à des niveaux modérés. Cette méthode comporte par contre plusieurs étapes de manipulation. Une autre façon proposée pour améliorer la sensibilité et la limite de détection de la méthode colorimétrique au bleu de phosphomolybdate consiste à augmenter le parcours optique, en utilisant par exemple de longues cellules capillaires [Lei et al., 1983]. En employant une cellule capillaire de 60 cm de long, une diode comme source de lumière et un phototransistor comme détecteur, Ormada-González et Statham (1991) ont obtenu une limite de détection de 1 nM. Malgré une bonne sensibilité, l'utilisation de cette méthode est limitée en raison d'une ligne de base non stable et du bruit électrique.

Une autre approche pour augmenter la sensibilité de la méthode colorimétrique [Fernandez et al., 1985] emploie le vert de malachite pour augmenter le coefficient d'adsorption molaire (ϵ) du bleu de phosphomolybdate. Cette méthode est six fois plus sensible que la méthode de Murphy et Riley (1962). De plus, cette méthode élimine les interférences du silicate et de l'arséniate. Par contre, des témoins élevés et variables et le manque de stabilité du chromophore rend cette méthode difficile à utiliser en pratique.

1.2.2 Autres méthodes

Hashimoto et al. (1987) ont proposé de déterminer le phosphore par la chromatographie en phase gazeuse. L'orthophosphate, chauffé à haute température en présence de borohydrure de sodium (NaBH_4), est transformé en phosphine (PH_3) dont la concentration est déterminée par chromatographie en phase gazeuse. D'après Hashimoto et al. (1987), la génération d'hydrures élimine les interférences causées par la silice et l'arsenic et ne montre pas d'interférences d'autres ions qui peuvent produire des hydrures gazeux lors de la réduction avec NaBH_4 . Par contre, les ions nitrate et nitrite à des concentrations supérieures à 0,5

mM réduisent la quantité de phosphates mesurée. Cette méthode est très sensible et présente une limite de détection 100 fois plus petite que la méthode au bleu de molybdène. Cette méthode requiert par contre de l'équipement spécialisé et des gaz comprimés rendant ainsi son utilisation moins commode que les autres méthodes colorimétriques.

Les échantillons d'eau pour la mesure d'orthophosphates sont habituellement obtenus par filtration avec des filtres de porosité de 0,45 μm . Il est bien connu que la filtration à cette porosité laisse passer des colloïdes et qu'une partie importante du phosphore dans l'échantillon filtré est sous forme colloïdale [Stainton, 1980]. Plusieurs études ont montré que l'utilisation de la méthode du bleu de molybdène ou ses modifications sur des échantillons d'eau filtrés induit l'hydrolyse du phosphore organique et des colloïdes de P [Stainton, 1980; Levine et Schindler, 1980]. Ceci mène à une surestimation des concentrations d'orthophosphates. À cause de cette surestimation, notre compréhension du cycle du phosphore peut être faussée. L'observation de ces problèmes a poussé des chercheurs à développer d'autres méthodes pour mesurer les concentrations d'orthophosphates.

Une méthode proposée par Schindler et al. (1975) implique la séparation, avec une résine Sephadex, des différentes fractions de P d'un échantillon d'eau filtré auquel du ^{32}P a été ajouté; la concentration de PO_4 totale et de ^{32}P dans la fraction correspondant aux orthophosphates sont ensuite mesurées. Cette méthode, comme toutes les suivantes qui impliquent l'ajout de ^{32}P , suppose que l'activité spécifique du ^{32}P est identique dans tous les compartiments de phosphore. Une autre approche [Levine, 1975] implique l'adsorption, sur des cristaux d'oxydes de zirconium, des orthophosphates contenus dans le filtrat d'une eau naturelle marquée avec du ^{32}P ; les orthophosphates sont ensuite extraits avec du NaOH et leur concentration mesurée par colorimétrie. Cette méthode comporte l'hypothèse additionnelle que seulement les orthophosphates réagissent avec l'oxyde de zirconium.

Finalement, une dernière approche consiste à déterminer des vitesses de prise en charge du ^{32}P . Le plus connu de ces bioessais est celui de Rigler (1966). Typiquement, des concentrations variables de PO_4 ainsi qu'une concentration fixe de ^{32}P sont ajoutées à

plusieurs échantillons d'une eau naturelle et les constantes de vitesse de premier ordre pour la prise en charge de PO_4 sont déterminées. La concentration de PO_4 originale présente dans l'échantillon d'eau est ensuite obtenue à l'aide d'un graphique de la vitesse de prise en charge de PO_4 en fonction de la concentration de PO_4 ajoutée. Toutes ces méthodes entraînent des manipulations complexes incompatibles avec des mesures de routine. Elles comportent aussi des hypothèses qui ne sont pas toujours vérifiées. Il y a donc un besoin pour une méthode qui permet de déterminer de façon correcte les concentrations de PO_4 dans les eaux naturelles.

1.3 Objectif

Tel que mentionné précédemment, les concentrations d'orthophosphates (o-PO_4) sont souvent faibles en milieu lacustre. C'est notamment le cas pour beaucoup de lacs oligotrophes du Bouclier canadien où les concentrations y sont typiquement près ou sous la limite de détection ($0,03 \mu\text{M}$) de la méthode au bleu de molybdène couramment utilisée [Murphy et Riley, 1962]. De plus, l'exactitude des mesures d' o-PO_4 est parfois questionnable: i) dû à la présence d'autres formes de phosphates (polyphosphates, phosphates organiques, colloïdes) qui peuvent être hydrolysés (et transformés en o-PO_4 dissous) au moment de l'analyse ou entre le moment du prélèvement sur le terrain et l'analyse; ii) dû à des problèmes de contamination ou pertes par adsorption lorsque les concentrations sont faibles.

Afin de corriger certains de ces problèmes, l'objectif de ce projet de recherche était de développer une méthode de pré-concentration *in situ* des concentrations d' o-PO_4 . La méthode est basée sur celle développée par Davison et al. (1994) qui implique l'utilisation de couches minces de gels de polyacrylamide maintenues dans un support rigide. Cette méthode qui est appelée DGT (Diffusionnal Gradient in Thin films) pourra servir à déterminer la concentration des orthophosphates dans la colonne d'eau et ultérieurement à déterminer des profils de concentration des orthophosphates pouvant identifier les réactions diagénétiques se produisant à l'interface eau-sédiment des lacs. Les principes de cette méthode sont décrits à la section 2. Comme cette méthode implique la diffusion des espèces à travers un gel de faible porosité

(quelques nm) jusqu'à un piège, on peut espérer qu'elle permettra d'exclure les colloïdes de P de l'analyse des orthophosphates.

Originellement, nous pensions pouvoir appliquer cette méthode DGT à la mesure d'orthophosphates en milieu naturel. Cependant, les nombreux problèmes techniques inattendus rencontrés au cours du développement de la méthode n'ont pas permis, faute de temps, de se rendre jusqu'à cette étape. Il faut mentionner que dans tout le reste du texte, l'utilisation des termes phosphates, o-PO₄ et PO₄ représentent les orthophosphates.

2 DESCRIPTION DE LA MÉTHODE DGT

La technique qui sera utilisée est donc celle du gradient de diffusion dans des films minces DGT (Diffusionnal Gradient in Thin Films) qui a été récemment développée par Davison et ses collègues [Davison et al., 1994].

2.1 Description d'un échantillonneur DGT

Un échantillonneur DGT est composé de la façon suivante et est présenté à la figure 2.1. Tout d'abord, il y a un support rigide qui peut être une plaque de Plexiglas, de Teflon ou de HDPE (High Density Polyethylene) (①, figure 2.1). Sur ce support, est déposé le piège qui est incorporé dans ou fixé à une matrice (gel de polyacrylamide, gel d'agarose, filtre de papier ou filtre de polysulfone) (②, figure 2.1). Dans notre cas, des oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite) agissent comme piège pour capter les orthophosphates. Ensuite, un film de gel de polyacrylamide d'environ 1 mm est placé pour assurer que le transport du soluté se fait principalement par diffusion moléculaire vers le piège (③, figure 2.1). L'épaisseur du gel diffusif, qui doit être plus grande que l'épaisseur de la couche limite de diffusion, peut être changée tout dépendant du facteur de concentration de l'ion désiré [Davison et Zhang, 1994]. Lorsque les mesures sont faites en milieu naturel, une membrane filtrante (typiquement en nitrate de cellulose d'une épaisseur de 100 μm et de porosité 45 μm) est placée par-dessus le gel diffusif pour éviter que des particules viennent s'y coller et ainsi boucher les pores du gel (④, figure 2.1). Pour terminer le montage, un autre support rigide comprenant une fenêtre est placé pour assurer le contact avec la solution (⑤, figure 2.1).

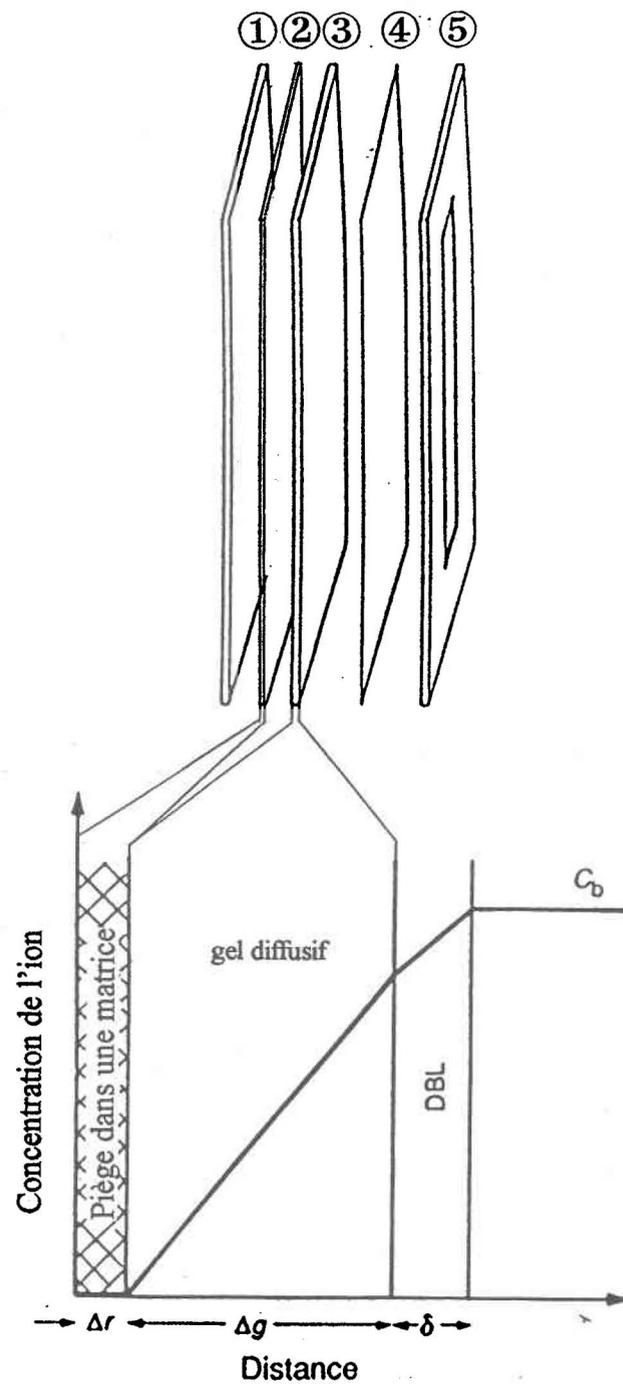


Figure 2.1: Représentation schématique de la concentration d'un soluté dans un échantillonneur DGT en contact avec une solution où la concentration du soluté est C_b (DBL; Diffusive Boundary Layer ou couche limite stagnante).
Échantillonneur DGT en vue explosée: ① support ② piège ③ gel diffusif ④ membrane de nitrate de cellulose ⑤ support avec fenêtre.

2.2 Explication du principe

Un échantillonneur DGT bien conçu doit posséder les caractéristiques suivantes (figure 2.1):

i) le transport du soluté de la solution externe vers le piège doit se faire par diffusion moléculaire uniquement. En pratique, ceci est réalisé en utilisant un gel diffusif d'épaisseur Δg entre la solution externe et le piège;

ii) le transport doit être indépendant des conditions hydrodynamiques de la solution externe. Ces conditions sont obtenues en utilisant un gel diffusif d'épaisseur plus grande que la couche limite stagnante (DBL; Diffusive Boundary Layer). L'épaisseur δ de la DBL varie en effet avec les conditions hydrodynamiques de la solution externe. Par exemple, dans un lac, elle varie entre 10 et 100 μm dépendant du degré de brassage du lac. Plus le lac est bien mélangé, plus la DBL est petite et devient négligeable face au gel diffusif [Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995]. Si le lac ou la solution n'est pas agité, le transport de masse sera partiellement limité par la DBL en solution qui prendra alors une plus grande importance;

iii) le piège choisi (d'épaisseur Δr) doit fixer efficacement et rapidement, pendant toute la période d'exposition, le soluté de façon à maintenir sa concentration à 0 dans le gel diffusif près du piège [Davison et Zhang, 1994; Zhang et al., 1995]. Il faut mentionner que la quantité d'agent adsorbant servant de piège doit être obligatoirement en excès face au soluté à adsorber.

Si ces conditions sont remplies, le gradient (et par conséquent le transport de masse de soluté) est bien défini. La quantité de soluté fixée par le piège dans un temps donné peut alors être utilisée pour calculer la concentration du soluté dans la solution externe. Les équations qui permettent ces calculs sont données à la section 2.3.

2.3 Équations principales

Selon la figure 2.1 et la première loi de Fick, le flux (F ; mole/cm².sec) de soluté diffusant vers le piège est [Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995]:

$$F = D(C_b - C') / (\Delta g + \delta) \quad (2.1)$$

où:

D est le coefficient de diffusion (cm²/sec) du soluté dans le gel;

C_b est la concentration (mole/cm³) du soluté dans la solution externe;

C' est la concentration (mole/cm³) du soluté libre (non liée au piège) dans le gel diffusif, près du piège;

Δg est l'épaisseur (cm) du gel qui contrôle le transport diffusif (gel diffusif);

δ est l'épaisseur (cm) de la couche limite de diffusion; l'épaisseur de cette couche varie avec l'hydrodynamique de la solution.

Si une épaisseur de gel (Δg) beaucoup plus grande que δ est choisie (par exemple 1 mm selon Zhang et Davison (1995)), l'équation (2.1) devient la première loi de Fick [Barrow, 1979]:

$$F = D(C_b - C') / \Delta g \quad (2.2)$$

Si le piège est bien choisi pour qu'il soit efficace et qu'il réagisse rapidement avec le soluté, il maintiendra alors la concentration C' à zéro tant que l'agent adsorbant utilisé n'est pas saturé. L'équation (2.2) peut être alors simplifiée à:

$$F = D C_b / \Delta g \quad (2.3)$$

Comme la définition du flux peut aussi s'écrire:

$$F = M / s t \quad (2.4)$$

où:

M est la masse de soluté (mole);

s est la surface (cm²);

t est le temps (sec).

En combinant les équations (2.3) et (2.4), on obtient:

$$M = D C_b s t / \Delta g \quad (2.5)$$

La masse de soluté qui a été retenue par le piège s'écrit:

$$M = C_r V_r \quad (2.6)$$

où:

C_r est la concentration (mole/cm³) du soluté dans le piège;

V_r est le volume (cm³) occupé par le piège.

La concentration C_r peut être mesurée directement dans le piège ou dans une solution obtenue après élution ou destruction du piège. Étant donné que M peut être mesurée, la concentration C_b s'obtient selon l'équation (2.5):

$$C_b = M \Delta g / D s t \quad (2.7)$$

La technique DGT mesurera des espèces dissoutes avec des grandeurs moléculaires suffisamment petites pour que la grandeur des pores du gel (2-5 nm) leur permette de diffuser à l'intérieur et empêchera la fraction de molécules plus larges d'y pénétrer. Un soluté est quantifié selon cette technique en fin de compte par sa cinétique (flux) et non par l'atteinte d'un équilibre [Zhang et Davison, 1995]. La procédure DGT mesure actuellement un flux à partir duquel la concentration externe du soluté peut être calculée [Davison et Torkington, 1994].

Selon l'équation (2.5), la masse de soluté mesurée par l'échantillonneur DGT devrait augmenter linéairement avec le temps. Conséquemment une réponse linéaire indique que l'épaisseur du gel diffusif domine le contrôle de transport de masse [Davison et Zhang, 1994] confirmant ainsi l'hypothèse que la DBL est négligeable.

2.4 Développement de la méthode DGT pour mesurer les métaux traces

Davison et ses collègues ont utilisé la méthode DGT pour mesurer les métaux traces en incorporant une résine échangeuse de cations Chelex-100 dans une couche de gel de polyacrylamide pour les piéger [Davison et Zhang, 1994; Davison et al., 1994; Zhang et Davison, 1995; Zhang et al., 1995]. Ils ont montré que la technique DGT est très efficace pour mesurer les métaux traces Fe, Mn, Cd, Zn, Ni et Cu en utilisant une résine échangeuse de cations Chelex-100 (Bio-Rad Laboratories, forme Na, sphères de 75-150 μm , capacité de 0,4 méq/mL et densité de 0,65 g/mL). En supposant une valeur typique de D pour un soluté de 10^{-5} cm^2/sec , pour un temps d'immersion de 24 heures, un gel diffusif de polyacrylamide d'une épaisseur de 1 mm et une couche de gel de polyacrylamide incluant la résine d'une épaisseur de 0,1 mm, ils ont calculé que la concentration du soluté dans cette dernière devrait être 864 fois plus grande que la concentration en solution. En utilisant un gel diffusif de 0,5 mm, ils ont obtenu un facteur de concentration de 72 pour le Zn pour un temps d'immersion d'une heure [Davison et Zhang, 1994]. Le déploiement d'un système DGT pendant un jour a résulté en un facteur de concentration d'environ 300 pour un gel diffusif de 1 mm, permettant aux métaux traces d'être mesurés à des niveaux extrêmement faibles de l'ordre du pM. Il faut mentionner que les facteurs de concentration pour les métaux diminuent quand le pH de la solution externe est inférieur à 5. Ces résultats sont consistants avec les propriétés de la résine Chelex-100 qui adsorbe les métaux moins efficacement à bas pH [Zhang et Davison, 1995]. En fait, cette nouvelle technique peut être théoriquement appliquée à n'importe laquelle composante (anions et cations), incluant les composés organiques qui peuvent diffuser à travers une couche de gel de polyacrylamide et être piégés dans un piège adjacent au gel diffusif [Davison et Zhang, 1994].

2.5 Mesures antérieures de P par les méthodes DET et DGT

Nous résumons ci-dessous les travaux qui ont été effectués tout récemment pour mesurer des concentrations de phosphates par deux méthodes impliquant des gels de polyacrylamide.

2.5.1 Utilisation de la technique DET

La technique DET (Diffusionnal Equilibrium in Thin Films) implique l'équilibre d'un gel mince de polyacrylamide (~1 mm) avec une solution externe. Cette technique utilise un assemblage constitué d'une bande de gel de polyacrylamide, typiquement 50 x 1 500 x 1 mm, placée entre deux plaques de Plexiglas de 1 mm d'épaisseur dont l'une possède une fenêtre pour permettre l'exposition du gel à la solution externe. Après équilibration, la bande de gel est récupérée et sectionnée, et le soluté est extrait des sections de gel par équilibration avec un volume connu d'une solution. La loi de Fick indique que dans un gel mince de polyacrylamide de 1 mm, le temps d'équilibration avec une solution extérieure d'un soluté de coefficient de diffusion de 10^{-5} cm²/sec est de moins d'une heure [Krom et al., 1994]. Cette technique a été développée par Davison et ses collègues et a été utilisée avec succès pour mesurer des microprofils de Fe, Mn, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ et Cl⁻ dans les sédiments lacustres [Davison et al., 1991; Krom et al., 1994; Davison et al., 1994]. Krom et al. (1994) et Davison et Torkington (1994) ont essayé d'appliquer la technique DET à la mesure des phosphates dans le but de mesurer des microprofils (résolution de l'ordre du mm) de PO₄. La technique en elle-même présente peu d'intérêt pour nos besoins puisqu'elle ne permet pas de pré-concentration de PO₄ et que la limite de détection espérée n'est pas très bonne; d'après Davison et Torkington (1994), une limite de détection de ~0,1 µM peut être espérée si la méthode LCC [Omala-González et Statham, 1991] est utilisée pour mesurer le PO₄ extrait du gel. Ces travaux de Krom et al. (1994) et Davison et Torkington (1994) ont cependant permis de mettre en évidence que le PO₄ réagit avec le gel de polyacrylamide. En effet, ils n'ont pas été capable de récupérer complètement le PO₄ présent dans le gel. Des essais ont indiqué que la récupération du PO₄ du gel à l'aide de H₂O et H₂SO₄ 0,1 M était incomplète (généralement moins que 75 %). La récupération était généralement

meilleure à de fortes concentrations de PO_4 suggérant que le PO_4 peut réagir avec le gel et que les sites du gel peuvent devenir saturés.

2.5.2 Utilisation de la technique DGT

Seulement quelques modestes travaux, publiés comme rapports internes [Davison et Torkington, 1994; Kobayashi, 1996], ont été effectués pour tenter d'adapter la méthode DGT à la mesure de PO_4 . Davison et Torkington (1994) ont introduit avec succès des particules d'oxyhydroxydes de fer dans un gel de polyacrylamide dans le but de s'en servir pour piéger le PO_4 ; la récupération du PO_4 avec H_2SO_4 s'est toutefois avérée faible et non reproductible. Kobayashi (1996) a plutôt choisi d'incorporer une résine échangeuse d'anions (AG1-X8; dans sa forme Cl^- ; 45-100 μm) dans un gel de polyacrylamide; le PO_4 retenu était ensuite élué avec KCl ou NH_4Cl . Il a trouvé que la récupération était fonction du pH et de la quantité de PO_4 retenue par la résine, ce qu'il a attribué à des interactions de PO_4 avec le gel. De plus, il a trouvé que le coefficient de diffusion du PO_4 dans le gel diffusif, $4,99 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (à 19 °C), est beaucoup plus petit que la valeur trouvée dans la littérature pour la diffusion dans l'eau, $7,15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [Li et Gregory, 1974]. Ceci implique que la diffusion du phosphate est plus faible dans le gel que dans l'eau due à l'interaction probable du phosphate et du gel. Il faut noter que l'utilisation de résines échangeuses d'anions pour piéger les phosphates n'est pas nécessairement une bonne idée parce que ces résines sont peu sélectives pour les anions. Dans une eau complexe comme une eau naturelle, il y aura compétition des autres anions avec le PO_4 pour les sites d'échange. Les résultats obtenus risquent donc de dépendre de la composition de la solution à analyser.

2.6 L'adsorption des orthophosphates sur les oxyhydroxydes de fer

Notre choix, pour piéger les phosphates dans la méthode DGT s'est fixé sur les oxyhydroxydes de fer, étant donné qu'ils ont une grande affinité pour les orthophosphates. En présence d'eau, la surface de ces oxyhydroxydes devient couverte de groupements hydroxyles [Stumm,

1992]. L'anion phosphate réagit avec ces groupements hydroxyles pour former des complexes de surface. La figure 2.2 montre les complexes de surface les plus importants pour l'adsorption des phosphates sur la ferrihydrite [Morel et Hering, 1993]. Côté (1996) a étudié l'adsorption du PO_4 sur plusieurs oxyhydroxydes de fer. Elle a déterminé les constantes intrinsèques d'adsorption d'o- PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer suivants en interprétant ses résultats expérimentaux selon le modèle de complexation de surface: la ferrihydrite, la goethite, la lépidocrocite et la Si-ferrihydrite. De ces oxyhydroxydes de fer, la ferrihydrite a été choisie pour plusieurs raisons [Côté, 1996]: i) c'est l'oxyhydroxyde de fer le plus facile à préparer; ii) il est facile à dissoudre par réduction chimique à la fin de l'expérience pour libérer le PO_4 piégé; iii) c'est celui qui semble présenter la cinétique d'adsorption de PO_4 la plus rapide. La figure 2.3 montre l'adsorption du PO_4 sur la ferrihydrite calculée avec un programme de calcul d'équilibres informatisés [HYDRAQL; Papelis et al., 1988] en utilisant les constantes intrinsèques d'adsorption déterminées par Côté (1996). Cette figure montre que l'adsorption du PO_4 est fonction du pH, mais qu'elle devrait être importante pour toute la gamme des pH du milieu naturel. L'adsorption de l'anion augmente de 0 à 100 % sur une faible gamme de pH lorsque le pH est diminué. Un pH acide favorise donc l'adsorption du phosphate sur les oxyhydroxydes de fer [Dzombak et Morel, 1990].

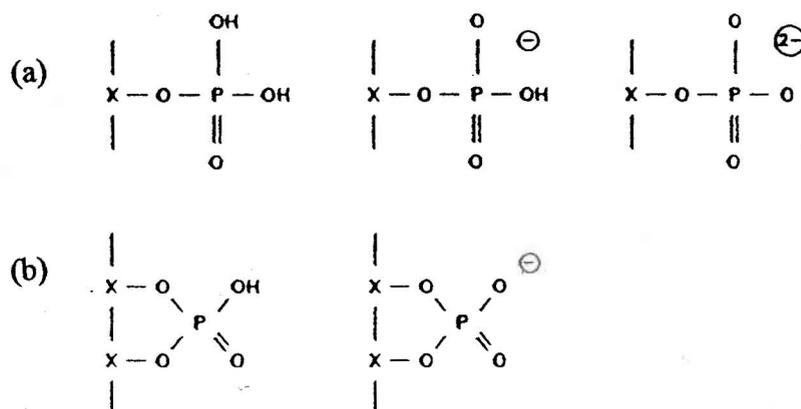


Figure 2.2: Modèle de structure pour la complexation de surface entre les oxyhydroxydes de fer et les phosphates avec en (a) des complexes mononucléaires et en (b) des complexes binucléaires. Les formes majeures de phosphates adsorbés dépendent du pH de la solution.

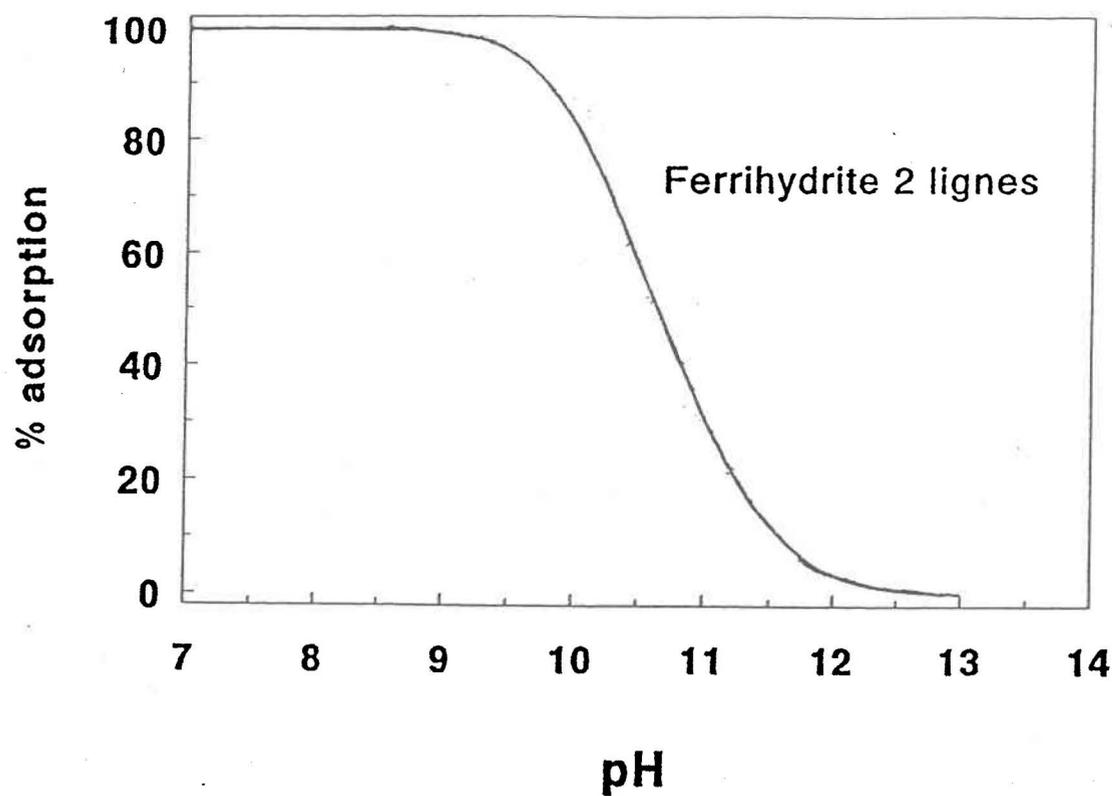


Figure 2.3: Courbe d'adsorption du PO_4 en fonction du pH pour la ferrihydrite 2 lignes (oxyhydroxyde de fer amorphe) produite par le logiciel HYDRAQL à partir des constantes d'adsorption, des constantes d'acidité et des valeurs de A et N_s tirées de Côté (1996). Les concentrations respectives de Fe et de PO_4 utilisées sont 1mM et 2 μM .

3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Préparation des gels

Des couches de gel diffusif de polyacrylamide d'environ 1 mm d'épaisseur ont été préparées pour contrôler le transport de PO_4 . D'autres couches de gel de polyacrylamide ou d'agarose, plus minces, ont aussi été préparées afin d'y précipiter des oxyhydroxydes de fer devant servir de piège pour les o-PO_4 . La préparation de ces couches est décrite dans cette section. D'autres couches de gels ont été préparées en y incorporant des particules d'oxyhydroxydes de fer préformées; leur préparation est décrite à la section 3.3.5.

3.1.1 Préparation du gel diffusif de polyacrylamide de 1 mm

Le gel de polyacrylamide est utilisé communément dans l'électrophorèse de protéines. Il agit comme un tamis sélectif séparant la plupart des protéines se situant entre 5 000 Da jusqu'à 200 000 Da, ce qui correspond à des molécules d'environ 2 à 9 nm de diamètre [Chramback, 1985]. La moyenne de la grandeur des pores est déterminée par les quantités d'acrylamide et de bis-acrylamide utilisées. Les gels de polyacrylamide consistent en des polymères basés sur des unités monomères d'acrylamide, $-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-$, liées à divers degrés par l'inclusion d'un co-monomère bifonctionnel qui est le bis-acrylamide, $-\text{CH}_2\text{CHCONHCH}_2\text{NHCOCHCH}_2-$ [Andrews, 1986]. La réaction de polymérisation produit des chaînes aléatoires de polyacrylamide incorporant une petite proportion de bis-acrylamide (agent liant) qui peut réagir avec des groupements fonctionnels d'autres chaînes résultant dans un réseau tridimensionnel avec une structure générale montrée à la figure 3.1. Les propriétés du gel, incluant son expansion dans l'eau, la grandeur des pores et l'élasticité, dépendent de la proportion d'agent liant. La longueur de la chaîne de polymères dépend de la concentration d'acrylamide utilisée [Andrews, 1986]. La polymérisation est radicalaire et la réaction est initiée par des électrons non pairés créés par la réaction du persulfate d'ammonium avec le tétraméthyléthylènediamine (TEMED) [Davison et al., 1994]. Dans toutes les expériences menées, le gel diffusif était composé de 15 % v/v d'acrylamide (Boehringer Mannheim; 30 %) et de 0,3 % v/v de bis-acrylamide (Boehringer Mannheim; 2

%). Pour préparer un gel d'une épaisseur de 1 mm, il faut procéder de la façon suivante: pour un volume de solution totale de 25 mL: 3,75 mL de bis-acrylamide 2 % et 8,75 mL d'H₂O ultrapure étaient ajoutés successivement à 12,5 mL d'acrylamide 30 %. Ensuite, un volume de 165 µL de persulfate d'ammonium 10 % fraîchement préparé était ajouté tout en mélangeant la solution pour initier la réaction et un volume de 75 µL de TEMED était ajouté pour catalyser cette réaction de polymérisation. La solution était immédiatement versée entre deux plaques de Plexiglas séparées par un séparateur de plastique de 1 mm d'épaisseur en PVC ou en ABS. Le temps de réaction était de 10-15 minutes si le montage était laissé à la température de la pièce ou bien le processus pouvait être accéléré en plaçant le montage dans une étuve à 50 °C. Le temps de réaction dépend des quantités d'initiateur et de catalyseur ajoutées. Après avoir préparé le gel, il était hydraté en l'immergeant dans l'eau ultrapure pour une période d'environ 24 heures. Durant cette période, le gel se gonfle d'eau pour augmenter de volume par un facteur d'environ 1,7, après quoi aucune expansion ne se produit si le gel est maintenu dans l'eau. Cette étape d'hydratation est importante pour la stabilité du gel et permet aux réactifs en excès comme le persulfate d'ammonium et le TEMED de diffuser hors du gel. Les gels ainsi formés contiennent ~91 % d'eau et ont l'apparence d'un plastique transparent flexible. Dans le cas présent, pour la composition du gel adoptée, la grandeur de pores a été estimée entre 2 et 5 nm [Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995], ce qui devrait limiter la diffusion de particules de phosphore colloïdales. Comme discuté à la section 1.2.2, il est important de minimiser la présence de phosphore colloïdal pour la mesure du phosphate par la méthode au bleu de molybdène car cette méthode dose une partie importante du phosphore de la fraction colloïdale en raison des conditions acides. Par contre, les ions devraient pouvoir diffuser librement à travers des pores de gel de polyacrylamide de 2 à 5 nm avec des coefficients de diffusion, D , comparables à ceux trouvés dans l'eau à moins que ces ions n'interagissent avec le gel [Davison et al., 1994]. L'épaisseur des gels hydratés a été mesurée à l'aide d'un binoculaire à plusieurs grossissements et l'erreur faite sur ces mesures a été estimée à 4 %. Il est à noter qu'il faut manipuler l'acrylamide et le bis-acrylamide avec soin car via l'absorption par la peau ou par l'inhalation, ils sont très toxiques. Ces produits peuvent causer des irritations de la peau et des dérèglements du système nerveux central [Andrews, 1986].

3.1.3 Préparation des couches de gel d'agarose comme support pour la précipitation d'oxyhydroxydes de fer

Des couches de gel d'agarose de 500 μm d'épaisseur destinées à servir de support pour la précipitation d'oxyhydroxydes de fer ont aussi été préparées. Les gels d'agarose ont l'avantage d'être moins toxiques et plus simples à préparer que ceux de polyacrylamide. Les gels d'agarose sont beaucoup moins élastiques que ceux de polyacrylamide; ils sont ainsi plus faciles à déchirer et requièrent plus d'attention dans la manipulation [Tercier et Buffle, 1996]. Les coefficients de diffusion des ions dans une membrane d'agarose sont en général plus faibles que ceux trouvés dans l'eau. D'après Ogston et al. (1973) et Balcom et al. (1993), le gel d'agarose est inerte et ne réagit pas avec les ions; par ailleurs, la porosité du gel qui dépend du type, de la concentration et du mode de préparation de l'agarose, influence la mobilité des ions.

Le mécanisme pour la formation d'un gel d'agarose a été proposé par Rees (1972) et plus tard confirmé par Arnott et al. (1974). C'est un processus exothermique et réversible se produisant en différents stades comme le montre la figure 3.2. Premièrement, l'agarose se dissout en chauffant et forme des brins de dimensions et formes aléatoires. En refroidissant, ces brins forment ensuite une double hélice (structure tertiaire) qui a un noyau de 1,9 nm et chaque branche a une symétrie hélicoïdale triple avec une distance intercalaire de 0,85 nm formant une structure très compacte. Finalement, le réseau macroréticulaire est formé. Les limites d'exclusion du gel peuvent être modifiées principalement en changeant la concentration d'agarose. En fait, la structure schématique décrite ci-dessus est idéale et basée sur l'hypothèse que les chaînes de polysaccharides d'agarose sont composées d'une alternance régulière de 1,3-lié- β -D-galactopyranose et de 2,4-lié-3,6-anhydro- α -L-galactopyranose (unité d'agarobiose). En réalité, les unités d'agarobiose sont substituées avec différents groupements fonctionnels, principalement les sulfates d'ester. Cependant, il apparaît que pour préparer ces gels, il faut utiliser de l'agarose d'une grande pureté, en particulier l'agarose avec une concentration de sulfates et une électroendosmose (EEO) aussi faibles que possible. La concentration d'agarose utilisée habituellement est $\geq 1,5$ %. Le type d'agarose utilisé dans ce travail était celui de LGL de Biofinex (Suisse) montrant les caractéristiques suivantes: $\text{EEO} \leq 0,13$, quantité de soufre maximale 0,03 %, force minimale

du gel de 2000 g/cm² à 1,5 %, températures de gélation de 36 °C et de fusion de 98 °C à 2 %, cendres non détectables [Tercier et Buffle, 1996].

La concentration d'agarose employée était de 1,5 %, c'est-à-dire 15 mg/mL. Un volume d'eau ultrapure était portée à ébullition, dans une éprouvette plongée dans un bain de paraffine liquide à 110 °C et était versée dans une autre éprouvette contenant la quantité d'agarose voulue. Le contenu était chauffé jusqu'à ce que la solution devienne transparente et que les bulles disparaissent, ce qui prenait environ 10 minutes après le début de l'ébullition. Le contenu était versé entre deux plaques de Plexiglas séparées par une bande de plastique en PVC ou en ABS de 500 µm qui avaient été chauffées préalablement à environ 80 °C. Le montage était refroidi afin que le gel se solidifie autour de 36 °C. Le gel était par la suite placé dans l'eau ultrapure quelques heures avant son utilisation.

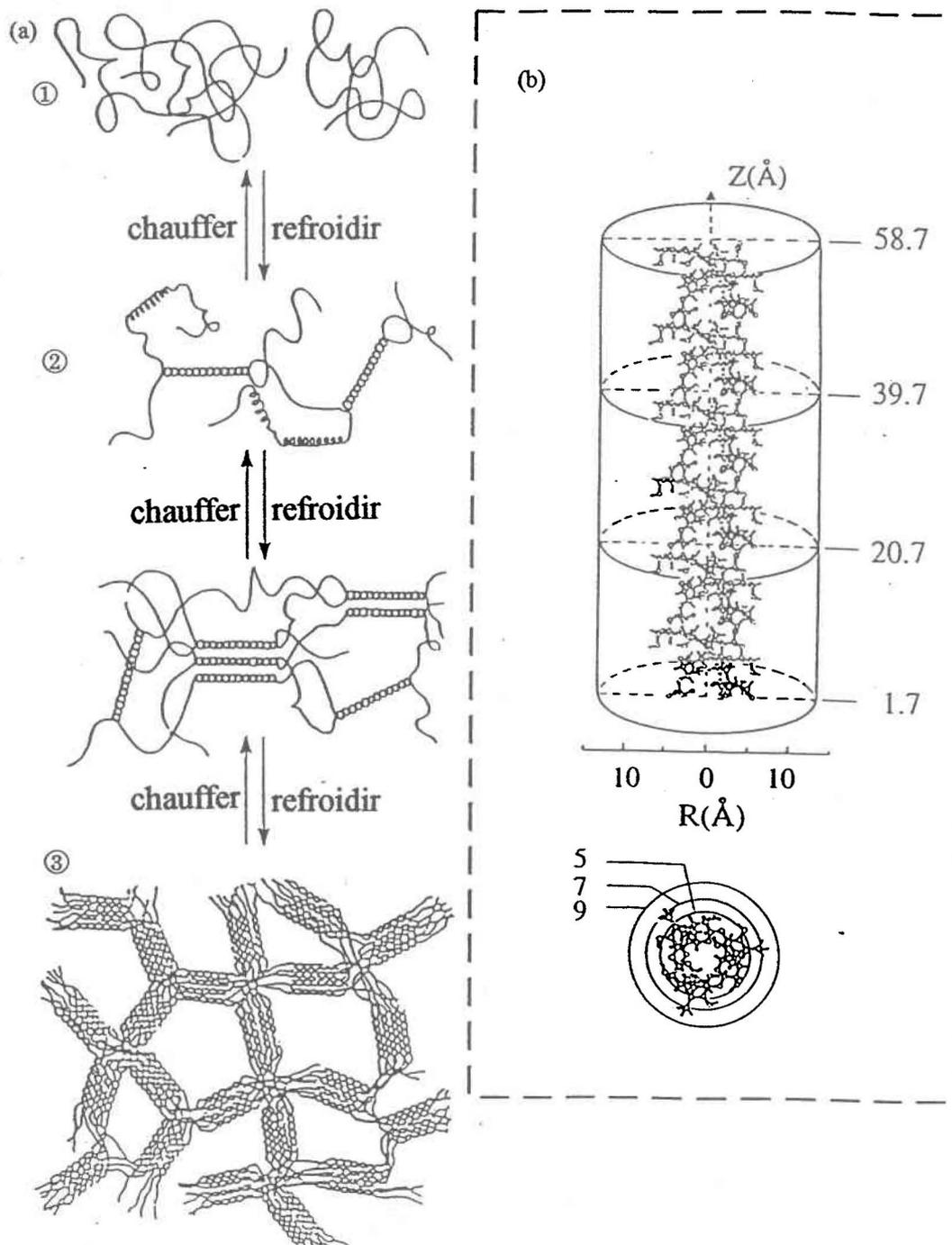


Figure 3.2: (a) Mécanisme de gélification de l'agarose: ① formation de brins de dimensions et formes aléatoires ② formation de la double hélice (structure tertiaire) ③ formation du réseau macroréticulaire et (b) fragment de la double hélice d'agarose; les grandeurs sont données en Angström.

3.2 Préparation de la ferrihydrite

Des particules de ferrihydrite (appelée aussi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorphe) ont été préparées pour les incorporer aux couches de gels de polyacrylamide (section 3.3.5) ou pour les déposer sur des filtres (section 3.3.6). Plusieurs types d'oxyhydroxydes de fer peuvent être préparés, dépendant des conditions expérimentales (pH, température, etc.). Ils diffèrent par leur composition, par la valence du Fe et surtout par leur structure cristalline. Les principaux oxydes et hydroxydes de fer sont la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), la feroxyhyte ($\delta\text{-FeOOH}$), la ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la magnétite (Fe_3O_4) [Schwertmann et Cornell, 1991]. La ferrihydrite ou oxyhydroxyde de fer amorphe est la forme qui a le plus d'affinités pour les phosphates, d'où son utilisation dans ce travail. D'après l'étude de Côté (1996), lorsque normalisée sur une base pondérale d'oxyhydroxydes de fer, pour une même concentration de PO_4 ($2 \mu\text{M}$) et une même force ionique, il est constaté que l'adsorption est plus importante pour la ferrihydrite que pour la goethite, la lépidocrocite et la Si-ferrihydrite. Par exemple, la ferrihydrite contient 0,2 mole sites/mole Fe [Dzombak et Morel, 1990] comparativement à la goethite qui en contient 0,0163 mole site/mole Fe [Rancourt et Tessier, communication personnelle]. Donc, la ferrihydrite contient environ 10 fois plus de sites d'adsorption que la goethite. La ferrihydrite lorsque formée est d'une couleur rouge foncée tirant presque vers le brunâtre. Elle est souvent le précipité initial résultant de la rapide hydrolyse du Fe(III). Elle peut se transformer en goethite ou en hématite si elle est entreposée dans l'eau à des températures ambiantes et est souvent utilisée comme précurseur de la goethite et de l'hématite [Schwertmann et Cornell, 1991].

La méthode utilisée pour synthétiser la ferrihydrite est basée sur celle de Davis (1977). Il faut tout d'abord faire barboter de l'azote au moins 12 heures dans 400 mL d' H_2O ultrapure. Ensuite, il faut ajouter 2 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma; ultrapur 99,99 %) et 3 g de NaNO_3 (Baker Analyzed; 100,1 %). Ces produits doivent posséder une quantité de phosphates la plus faible possible. Après, ajouter goutte à goutte une solution de 2 M de NaOH jusqu'à ce que le pH se situe entre 7,5 et 8,5. Maintenir ce pH pendant quelques minutes pour que tout le fer ait le temps de précipiter. Ramener le pH à environ 6, car garder le pH élevé favorise la formation de goethite. Faire vieillir la solution préparée 4

heures en y laissant barboter de l'azote. Par la suite, centrifuger et laver la ferrihydrite formée avec de l'eau ultrapure au moins 4 fois en centrifugeant entre chaque lavage. Homogénéiser la suspension à l'aide d'un bain ultra-sons pendant une période d'environ 25 minutes. Cette méthode devrait donner ~0,5 g d'oxyhydroxydes de fer amorphe.

3.3 Préparation du piège à base d'oxyhydroxydes de fer

Pour préparer le piège comprenant des oxyhydroxydes de fer devant servir à fixer les orthophosphates, diverses façons qui sont décrites dans cette section ont été employées:

- oxydation de Fe(II) introduit dans une mince couche de gel de polyacrylamide;
- précipitation de Fe(III) introduit dans une mince couche de gel de polyacrylamide;
- précipitation de Fe(III) introduit dans une mince couche de gel d'agarose;
- précipitation de Fe(III) introduit dans un filtre de papier;
- incorporation de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées dans une mince couche de gel de polyacrylamide;
- déposition de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées sur un filtre.

3.3.1 Oxydation de Fe(II) introduit dans une mince couche de gel de polyacrylamide

Le gel de polyacrylamide d'environ 300 μm , produit comme décrit à la section 3.1.2, était trempé pendant environ 4 heures dans une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M pour assurer la diffusion du fer à l'intérieur du gel. Cette solution était acidifiée avec HCl concentré pour obtenir un pH de 2. Le Fe(II) était oxydé en Fe(III) en augmentant le pH à 8,3 à l'aide de NaHCO_3 0,1 M. La vitesse d'oxydation est en effet fortement fonction du pH [Stumm et Morgan, 1981] comme le montre l'équation (3.1):

$$-d [\text{Fe(II)}] / dt = k p_{\text{O}_2} [\text{Fe(II)}] [\text{OH}^-]^2 \quad (3.1)$$

où:

k est une constante de vitesse;

p_{O_2} est la pression partielle d'oxygène.

À pH de 8,3, l'oxydation de Fe(II) est presque instantanée. Néanmoins, le gel était laissé dans la solution de $NaHCO_3$ pendant au moins 1 heure pour s'assurer que l'oxydation était complète. Ceci produit une mince couche de gel de couleur brunâtre contenant des particules d'oxyhydroxydes de fer uniformément distribuées.

3.3.2 Précipitation de Fe(III) introduit dans une mince couche de gel de polyacrylamide

Le gel de polyacrylamide d'environ 300 μm , produit comme décrit à la section 3.1.2, était trempé pendant 4 heures dans une solution de $FeCl_3$ anhydre 0,01 M acidifiée à pH 2 avec HCl concentré. Le gel était ensuite transféré dans une solution de $NaHCO_3$ 0,1 M de pH 8,3, pendant une heure, pour précipiter le fer sous forme d'oxyhydroxydes de fer dans le gel. Une mince couche de gel de couleur orangée contenant des particules d'oxyhydroxydes de fer distribuées uniformément a ainsi été obtenue.

3.3.3 Précipitation de Fe(III) introduit dans une mince couche de gel d'agarose

Le gel d'agarose d'une épaisseur d'environ 500 μm était placé dans une solution de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0,01 M + HCl 0,01 M pendant au moins 4 heures pour permettre la diffusion du fer dans le gel laquelle est un peu plus rapide que dans le gel de polyacrylamide [Balcom et al., 1993]. Le gel était alors placé pendant une période de 3 heures dans une solution de $NaHCO_3$ 0,1 M de pH 8,3 pour faire précipiter le fer dans le gel.

3.3.4 Précipitation de Fe(III) introduit dans un filtre de papier

Un filtre de papier (Whatman no.3; 3 cm de diamètre; porosité de 6 μm) était trempé dans une solution de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M pendant 1 heure. La solution était acidifiée avec HCl concentré pour obtenir un pH de 2. Ensuite, le filtre était placé dans une solution de NaHCO_3 0,1 M de pH 8,3 pour faire précipiter le fer dans le filtre.

Une autre méthode a aussi été employée pour précipiter du fer dans un filtre de papier [Lin et al., 1991]. Un filtre de papier (Whatman no.41; porosité de 20-25 μm) était trempé dans une solution de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,65 M + HCl 0,01 M pendant 2 heures. Après l'avoir retiré de la solution, le filtre était égoutté pendant 5 minutes pour que soit drainé l'excès de solution. Ensuite, il était placé dans une solution de NH_4OH (Anachemia; ultrapur) 2,7 M pendant 2 minutes pour précipiter le fer. Il fallait éviter de laisser le filtre trop longtemps dans NH_4OH pour empêcher la déposition de particules d'oxyhydroxydes de fer à la surface du filtre et risquer de perdre ces particules de façon incontrôlée. Le filtre était rincé avec de l'eau ultrapure et était par la suite séché à l'air libre avant son utilisation. Un tel processus devrait donner un filtre imprégné d'oxyhydroxydes de fer pouvant adsorber 0,90 mole P/cm² de papier filtre [Van der Zee et al., 1987; Menon et al., 1990]. Après avoir constaté que la solution de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ était contaminée en PO_4 , elle a été remplacée par une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma; ultrapur 99,99 %).

Après avoir constaté que les filtres ainsi préparés comme ci-dessus n'avaient pas une couleur uniforme, ce qui suggérait une distribution non homogène des particules d'oxyhydroxydes de fer dans le filtre, une modification suggérée par Menon et al. (1989a) a été amenée pour ce qui est de précipiter le fer dans le filtre. Au lieu de tremper directement le filtre dans la solution NH_4OH , il était plutôt exposé pendant 1 heure aux vapeurs d'ammoniaque libérées par la solution de NH_4OH dans un contenant fermé. La déposition d'oxyhydroxydes de fer dans le filtre semblait beaucoup plus uniforme de cette manière. On a observé que pour des filtres préparés par immersion dans NH_4OH , l'intensité de la couleur était dépendante de la concentration de NH_4OH utilisée, du temps de contact avec la solution et de la quantité d'oxyhydroxydes de fer perdus pendant le rinçage des filtres avec de l'eau ultrapure.

3.3.5 Incorporation de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées dans une mince couche de gel de polyacrylamide

Des particules d'oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite) préparées selon la méthode de Davis (1977) (voir la section 3.2) ont été incorporées à des couches minces de gel d'environ 300 μm lors de leur préparation. La façon de procéder pour incorporer la ferrihydrite était la suivante pour une solution totale de 10 mL: on prenait 4,5 mL d'acrylamide 30 % auquel était ajouté 4,15 mL d'une suspension de ferrihydrite, 1,35 mL de bis-acrylamide 2 %, 66 μL de persulfate d'ammonium et 33 μL de TEMED. On a constaté qu'il est très important que la ferrihydrite soit fraîchement préparée car une solution vieille peut se transformer partiellement en goethite. Il devient alors difficile de dissoudre par réduction ces particules avec l'hydrochlorate d'hydroxylamine afin de libérer les o-PO_4 (voir la section 3.5.1). Le mélange était agité pendant l'ajout de tous les produits pour être ensuite versé rapidement entre les deux plaques de Plexiglas afin d'éviter les bulles qui pourraient se former et afin d'éviter que la ferrihydrite se dépose de façon non uniforme. Les plaques étaient placées de façon horizontale en attendant que le gel se solidifie. Le gel était hydraté pendant une période d'au moins 24 heures.

3.3.6 Dépôt de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées sur un filtre

Des particules de ferrihydrite fraîchement préparées (voir section 3.2) ont été déposées sur des filtres de polysulfone (Gelman HT 200 Tuffryn 0,2 μm , 165 μm d'épaisseur), des filtres de papier (Whatman no.3) et des filtres de polycarbonate (Nuclepore; 0,4 μm). Chacun des filtres utilisés avait un diamètre de 2,5 cm et était placé dans un entonnoir de type Büchner pour une filtration à vide. À l'aide d'une pipette Pasteur, une couche mince de ferrihydrite était déposée sur les filtres pendant la filtration à vide. Il était important de ne pas mettre une couche trop épaisse d'oxyhydroxydes de fer sur les filtres pour éviter par la suite des pertes incontrôlées de particules d'oxyhydroxydes de fer.

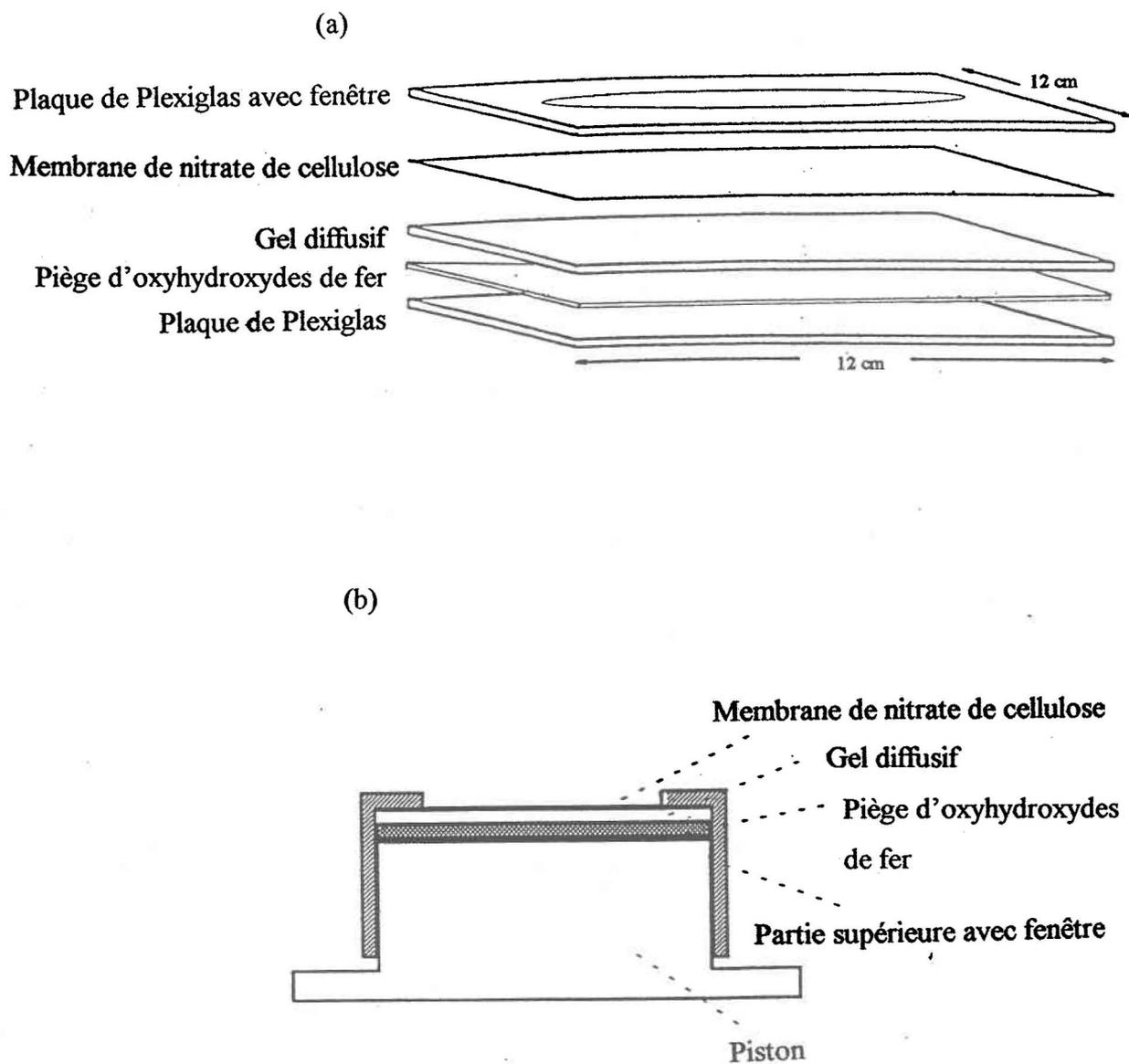


Figure 3.3: Représentation schématique des deux types d'échantillonneurs DGT utilisés: (a) type 1: deux plaques de Plexiglas (Teflon ou HDPE) retenues ensemble par des vis et (b) type 2: basé sur le modèle d'un piston.

3.4 Échantillonneurs utilisés

Dans toutes les expériences effectuées, deux types d'échantillonneur DGT qui sont présentés à la figure 3.3 ont été utilisés. Le premier type comprend deux plaques en Plexiglas, Teflon ou HDPE 12 x 12 cm dont une plaque possède une fenêtre circulaire de 7 cm de diamètre pour une surface de 38,48 cm². Ces plaques sont destinées à supporter les gels et assurent qu'une seule surface du gel diffusif soit en contact avec la solution. Il faut mentionner la présence d'un o-ring de caoutchouc ou de Teflon sur cet échantillonneur; il sert à établir le contact entre la plaque supérieure et le gel diffusif afin que l'eau ne pénètre pas par les côtés de l'échantillonneur. Des bandes de serrage en plastique ont aussi été ajoutées de chaque côté de l'échantillonneur pour serrer les bords afin que l'eau n'y pénètre pas. Le deuxième type d'appareil est de type piston; dont sa partie femelle possède une fenêtre circulaire de 2 cm de diamètre pour une surface de 3,14 cm². Il faut mentionner que la partie femelle entre à serre sur la base cylindrique et s'appuie sur le gel diffusif afin que l'eau ne pénètre pas aussi par les côtés de cet échantillonneur. Ces échantillonneurs de type piston ont été achetés à l'université de Lancaster (Royaume-Uni).

3.5 Récupération et analyse du PO₄ et du Fe

À la fin des expériences, il fallait en général connaître la masse de PO₄ qui avait été piégée par les oxyhydroxydes de fer. Dans cette section, deux types de réactifs considérés pour redissoudre le PO₄ piégé sont discutés et les méthodes d'analyse du PO₄ et du Fe sont ensuite décrites.

3.5.1 Réactifs pour dissoudre le fer et libérer le PO₄

Les réactifs qui pouvaient dissoudre les oxyhydroxydes de fer et ainsi remettre en solution le PO₄ qui était retenu par ces oxyhydroxydes, ont été considérés. Deux agents réducteurs en particulier ont alors été considérés soit l'hydrochlorate d'hydroxylamine (NH₂OH.HCl) et l'acide ascorbique. La première condition pour qu'un réactif soit acceptable, était qu'il n'interfère pas lors de l'analyse colorimétrique du PO₄. Selon un rapport interne de Mennicken (1994), il a vérifié que l'acide ascorbique n'interférait pas avec la mesure de PO₄

jusqu'à 0,3 M pour une solution standard de $6,46 \times 10^{-6}$ M de PO_4 . Nous avons vérifié que l'hydrochlorate d'hydroxylamine n'interférait pas non plus avec la mesure de PO_4 jusqu'à une concentration de 0,3 M.

Le potentiel des deux réactifs pour dissoudre la ferrihydrite a alors été considéré. D'après les essais que Mennicken (1994) a effectués, l'acide ascorbique ne dissolvait qu'environ 40 % de la ferrihydrite à la température de la pièce. L'acide ascorbique n'interférait pas avec la technique analytique appliquée, mais il ne réduisait pas suffisamment le Fe dans le but de causer la désorption du PO_4 des oxyhydroxydes de fer. Par contre, des expériences menées par Fortin et al. (1993) ont montré que la ferrihydrite était complètement dissoute à une température d'environ 80 °C par l'hydrochlorate d'hydroxylamine (d'après des mesures effectuées avec des phases pures préparées en laboratoire; ce qui n'est cependant pas le cas avec la goethite qui n'est pas très soluble dans l'hydrochlorate d'hydroxylamine à chaud). Ce réactif a donc été adopté pour toutes nos expériences. Typiquement, les morceaux de gel ou de filtre contenant les oxyhydroxydes de fer étaient placés dans 10 mL d'une solution de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1 M + HCl 0,01 M contenue dans des éprouvettes de Teflon pour minimiser les risques de contamination; la dissolution s'effectuait en chauffant à 80 °C dans une étuve ou dans un bain de paraffine pendant 15 à 24 heures. Dans certains cas où la concentration de fer à dissoudre était élevée, la concentration de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ était haussée à 0,2 M. De façon générale, on a observé que la ferrihydrite était complètement dissoute (aucune couleur résiduelle du gel ou du filtre; une deuxième exposition au réactif n'extrait pas de fer supplémentaire) avec ce traitement.

3.5.2 Analyse du PO_4

L'analyse du PO_4 a été effectuée avec un autoanalyseur Technicon par la méthode colorimétrique au bleu de molybdène [Murphy et Riley, 1962]. Cette méthode a été décrite précédemment à la section 1.2.1. Les interférences analytiques possibles en présence d'une grande concentration en fer ont été vérifiées. Une concentration de PO_4 de $3,23 \times 10^{-6}$ M a été utilisée pour vérifier ces interférences en présence de ferrihydrite préparée comme à la section 3.2 et dissoute dans une solution de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1 M + HCl 0,01 M. Les

rappports Fe:P étudiés étaient les suivants: 10:1, 20:1, 50:1, 100:1, 200:1, 500:1, 1000:1 et 5000:1. La chromatographie ionique aurait pu être utilisée pour les analyses du PO_4 , mais cette méthode offre une limite de détection trop élevée soit $0,25 \mu\text{M}$ de PO_4 .

3.5.3 Analyse du Fe

Le fer était analysé pour vérifier s'il était toujours en excès par rapport au phosphate et ainsi déterminer le rapport Fe/P, de même que pour vérifier l'homogénéité des pièges. L'analyse du fer a été effectuée par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme (Varian Model SpectrAA-20) en utilisant une lampe à cathode creuse de Fe. Les longueurs d'onde utilisées, dépendant du domaine de concentration, ont été de 248,3 nm avec un correcteur de bruit de fond pour des concentrations de Fe inférieures à $1,79 \times 10^{-4}$ M et de 386 nm sans correcteur de bruit de fond pour des concentrations de Fe supérieures à $1,79 \times 10^{-4}$ M. Les autres paramètres ont été les suivants: largeur de la fente = 0,2 nm, hauteur du brûleur = 7, débit de l'air = 9 L/min et débit de l'acétylène = 1,5 L/min.

3.6 Performance de la méthode DGT

Cette section décrit les expériences effectuées pour examiner les performances de la méthode DGT afin de choisir les meilleures conditions pour son utilisation éventuelle *in situ*. Le protocole général suivi pour déterminer l'accumulation du PO_4 dans les échantillonneurs en fonction du temps est d'abord décrit (section 3.6.1). Ensuite, les protocoles pour mesurer la capacité des oxyhydroxydes de fer pour adsorber le PO_4 (section 3.6.2) et pour mesurer l'effet de la force ionique sur l'accumulation de PO_4 sont exposés (section 3.6.3). Dans certains cas des problèmes d'absence de linéarité de la masse de PO_4 piégée en fonction du temps ont été observés (sections 3.1.6.1, 3.1.6.2 et 3.1.6.4). Ceci nous a mené à vérifier l'efficacité de l'adsorption du PO_4 : i) par l'oxyhydroxyde de fer seul (section 3.6.4) et ii) par l'oxyhydroxyde de fer une fois formé dans un gel ou un filtre (section 3.6.5).

3.6.1 Accumulation de PO₄ en fonction du temps dans un échantillonneur DGT

L'équation (2.5) indique que la masse de PO₄ retenue par l'oxyhydroxyde de fer doit augmenter linéairement avec le temps d'exposition de l'échantillonneur DGT à une solution externe où la concentration de PO₄ est gardée constante. Pour vérifier que ce critère était respecté, on a procédé comme suit. Des échantillonneurs étaient mis dans un grand volume (100 mL ou 2 000 mL) d'une solution connue de PO₄ (1,61 ou 3,23x10⁻⁶ M) tamponnée à pH 5,3 ou non, agitée (magnétiquement ou mécaniquement) à une température de 22 ± 1 °C et ils étaient retirés à différents intervalles de temps d'exposition. Une surface connue du gel ou du filtre contenant les oxyhydroxydes de fer était ensuite dissoute avec l'hydrochlorate d'hydroxylamine (section 3.5.1) pour y doser le PO₄ (section 3.5.2) et le Fe (section 3.5.3) dans la solution résultante. Plusieurs expériences d'accumulation du PO₄ ont été effectuées avec les différents pièges d'oxyhydroxydes de fer et diverses conditions expérimentales. Elles sont décrites ci-dessous.

3.6.1.1 Piège utilisé: oxyhydroxydes de fer précipités dans un gel de polyacrylamide

Pour cette expérience d'accumulation, le premier type d'échantillonneur (figure 3.3a) avec une fenêtre de 38,48 cm² a été utilisé et le piège était constitué d'oxyhydroxydes de fer précipités dans un gel de polyacrylamide (section 3.3.1) d'environ 300 µm d'épaisseur. Les échantillonneurs étaient placés dans un récipient contenant 2 L d'une solution de PO₄ 1,61x10⁻⁶ M tamponnée à pH 5,3 avec du phthalate d'hydrogène et de potassium 0,05 M et du NaOH 0,03 M. Les temps d'exposition étudiés ont été les suivants: 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h et 12 h. La quantité moyenne de Fe dans le piège était de 1,90x10⁻⁷ mole/cm².

3.6.1.2 Piège utilisé: filtre de papier imprégné d'oxyhydroxydes de fer

Dans cette expérience, des échantillonneurs en forme de piston (figure 3.3b) ont été utilisés avec un piège constitué d'un filtre de papier (Whatman no.41) de 2,5 cm de diamètre imprégné d'oxyhydroxydes de fer (section 3.3.4). Il a fallu ajouter un autre filtre de papier (Whatman no.41) entre le filtre imprégné d'oxyhydroxydes de fer et le gel diffusif afin

d'empêcher les oxyhydroxydes de fer d'adhérer au gel diffusif. Les échantillonneurs étaient placés dans un récipient contenant 100 mL d'une solution de PO_4 $3,23 \times 10^{-6}$ M sans tampon dont le pH était $4,3 \pm 0,1$. Les temps d'exposition étudiés ont été les suivants: 1 h, 2 h, 3 h, 4 h et 5 h. La quantité moyenne de Fe dans le piège était de $1,45 \times 10^{-5}$ mole/cm².

3.6.1.3 Piège utilisé: oxyhydroxydes de fer préformés incorporés dans un gel de polyacrylamide

Dans cette expérience, les échantillonneurs en forme de piston (figure 3.3b) ont été utilisés, mais cette fois-ci avec comme piège des oxyhydroxydes de fer préformés incorporés dans un gel de polyacrylamide d'environ 300 μm d'épaisseur (section 3.3.5). Les échantillonneurs étaient placés dans un récipient contenant 100 mL d'une solution de PO_4 $3,23 \times 10^{-6}$ M sans tampon dont le pH était $4,3 \pm 0,1$. La quantité moyenne de Fe dans le piège était de $2,79 \times 10^{-7}$ mole/cm². Les temps d'exposition étudiés dans l'expérience ont été les suivants: 1 h, 2 h, 3 h, 4 h et 5 h.

3.6.1.4 Piège utilisé: oxyhydroxydes de fer déposés sur un filtre

Pour cette expérience, les échantillonneurs en forme de piston (figure 3.3b) ont été utilisés avec comme piège des oxyhydroxydes de fer déposés sur un filtre de polysulfone (Gelman HT 200 Tuffryn 0,2 μm , 165 μm d'épaisseur) de 2,5 cm de diamètre, un filtre de papier (Whatman no.3) ou un filtre de polycarbonate (Nuclepore; 0,4 μm) (section 3.3.6). Les échantillonneurs étaient placés dans un récipient contenant 2 L d'une solution de PO_4 $1,61 \times 10^{-6}$ M tamponnée à pH 5,3 avec du phthalate d'hydrogène et de potassium 0,05 M et du NaOH 0,03 M. Les temps d'exposition étudiés ont été les suivants: 1h, 2h et 3h.

3.6.2 Vérification de la capacité des oxyhydroxydes de fer pour adsorber les phosphates

Il est utile de connaître la capacité du piège pour déterminer le temps de déploiement maximum des échantillonneurs dans une solution. En principe, la capacité peut être calculée à partir de la mesure de Fe réduit par $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ puisque la densité de sites d'adsorption

de la ferrihydrite est connue. Elle peut cependant varier en raison de la présence d'autres ions, des différences dans la fabrication de la ferrihydrite, l'accès aux sites d'adsorption, etc. Nous avons donc essayé de déterminer expérimentalement cette capacité.

Pour cette expérience, des échantillonneurs de type piston (figure 3.3b) ont été utilisés avec comme piège des oxyhydroxydes de fer préformés insérés dans un gel de polyacrylamide (section 3.3.5). Le temps d'exposition aux solutions de PO_4 (variant de 10^{-7} M à 10^{-2} M) était de 6 heures. La quantité moyenne de Fe dans le piège était de $2,79 \times 10^{-7}$ mole/cm².

3.6.3 Effet de la force ionique sur l'accumulation de PO_4

Pour vérifier l'effet de la force ionique sur l'accumulation de PO_4 dans les échantillonneurs DGT, un filtre de papier (Whatman no.41) de 2,5 cm de diamètre imprégné d'oxyhydroxydes de fer (section 3.3.4) a été utilisé comme piège dans un échantillonneur de type piston (figure 3.3b). La concentration de phosphates employée était de $3,23 \times 10^{-6}$ M avec les différentes concentrations de NaNO_3 suivantes: 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-4} M, 10^{-6} M et 10^{-8} M. Chaque échantillonneur a été laissé 3 heures dans chacune des solutions.

3.6.4 Adsorption du PO_4 sur la ferrihydrite seule

Ayant observé que la masse de PO_4 accumulée dans un échantillonneur ayant comme piège des oxyhydroxydes de fer précipités dans un gel de polyacrylamide ou dans un filtre ne variait pas linéairement avec le temps d'exposition, il fallait vérifier la source du problème. Ce pouvait être les oxyhydroxydes de fer eux-mêmes ou le fait qu'ils soient précipités dans un gel ou dans un filtre. Dans cette section, on décrit l'expérience pour déterminer si les oxyhydroxydes de fer employés étaient efficaces pour adsorber le phosphate; dans la section 3.6.5, on décrit une expérience pour déterminer l'adsorption de PO_4 par le gel ou le filtre contenant les oxyhydroxydes de fer (sans gel diffusif). Pour vérifier l'adsorption par la ferrihydrite seule, le protocole de l'expérience était le suivant: à 100 mL d'une solution de Fe(II) $7,7 \times 10^{-3}$ M (voir tableau A1.1, annexe A-1) agitée et tamponnée à pH 5,3 à l'aide de phthalate d'hydrogène et de potassium 0,005 M et de NaOH 0,003 M, du NaOH a été ajouté pour augmenter le pH à 8,5 et précipiter l'oxyhydroxyde de fer. Ce pH était

maintenu quelques minutes pour s'assurer que tout le fer de la solution était précipité. Le pH était ensuite ramené à 5,3 avec une solution de HCl. Par la suite, du PO_4 était ajouté pour obtenir une solution de $1,71 \times 10^{-5}$ M (voir tableau A1.1, annexe A-1) et la solution était agitée pendant au moins 60 minutes. La solution était ensuite centrifugée et le résidu était conservé. La solution était filtrée à l'aide d'une seringue et d'un filtre de polycarbonate (Nuclepore; $0,4 \mu\text{m}$). Le filtrat était recueilli pour doser le Fe et le PO_4 . Le résidu recueilli était dissout dans $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,1 M + HCl 0,01 M pour doser le Fe et le PO_4 .

3.6.5 Adsorption du PO_4 sur la ferrihydrite dans un gel de polyacrylamide ou un filtre de papier

Cette expérience a été effectuée dans le but de vérifier si l'adsorption du phosphate se fait efficacement sur des oxyhydroxydes de fer précipités dans un gel de polyacrylamide d'environ $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur ou un filtre de papier. Des pièces de gel (1,5 cm de rayon) étaient exposées pendant 2 heures à 100 mL de solutions de PO_4 de $3,16 \times 10^{-8}$ M, $1,58 \times 10^{-7}$ M, $3,16 \times 10^{-7}$ M, $4,74 \times 10^{-7}$ M et $6,34 \times 10^{-7}$ M. Toutes les solutions étaient tamponnées à un pH de 5,3 à l'aide de phthalate d'hydrogène et de potassium 0,005 M et de NaOH 0,003 M. La quantité de fer moyenne dans les gels était de $1,49 \times 10^{-7}$ mole/ cm^2 . Les solutions étaient toutes agitées par un agitateur mécanique pour éviter de briser les gels avec un agitateur magnétique. Chaque morceau de gel était ensuite recueilli et placé dans l'hydrochlorate d'hydroxylamine afin de récupérer le Fe et le PO_4 pour des fins d'analyse.

Une expérience semblable a été effectuée avec des filtres de papier de 1,5 cm de rayon (Whatman no.3) dans lesquels des oxyhydroxydes de fer avaient été précipités, mais seulement pour les deux concentrations de phosphates suivantes: $3,16 \times 10^{-7}$ M et $6,34 \times 10^{-7}$ M. La quantité moyenne de Fe dans les filtres était de $1,16 \times 10^{-6}$ mole/ cm^2 .

3.7 Diffusion et réaction du PO₄ dans les gels de polyacrylamide

Les trois expériences décrites dans cette section ont été effectuées pour déterminer le coefficient de diffusion du PO₄ dans les gels de polyacrylamide et pour déterminer si le PO₄ réagit avec les gels. Pour fin de comparaison, les mêmes mesures ont été effectuées sur l'ion chlorure qui en principe ne réagit pas avec le gel. Les trois expériences ont été menées à des pH de 4, 7 et 10.

3.7.1 Expérience 1

Dans un récipient fermé (pour maintenir le gel dans une atmosphère de 100 % d'humidité), une pièce de gel de 1 cm de largeur, 6 cm de longueur et 1,25 mm d'épaisseur était suspendue pendant 24 heures au-dessus d'une solution de $1,61 \times 10^{-3}$ M en PO₄ et $1,41 \times 10^{-3}$ M en Cl⁻ à 22 ± 1 °C. Au moins 1 mm de gel était en contact avec la solution pendant la durée de l'expérience. Ensuite, la longueur de gel était coupée par sections de 2 mm et chacune de ces sections était placée dans un diluvial contenant 2 mL d'eau ultrapure pour la rééquilibration pendant 5 heures avec agitation mécanique à 125 rpm. Les deux dernières sections prélevées avaient 5 mm. Toutes les analyses étaient effectuées par chromatographie ionique car les concentrations mesurées étaient élevées (Dionex DX-300; colonne IonPac[®] AS4A-SC 4 mm (10-32)).

3.7.2 Expérience 2

Des pièces de gel de polyacrylamide de 1 cm de rayon étaient placées dans une solution $1,61 \times 10^{-3}$ M en PO₄ et $1,41 \times 10^{-3}$ M en Cl⁻ à 22 ± 1 °C et elles étaient retirées aux différents temps suivants: 0,5 min, 1 min, 1,5 min, 2 min, 3 min, 5 min, 10 min, 20 min, 40 min et 60 min. La solution était agitée mécaniquement tout au cours de l'expérience. Chaque pièce de gel était pesée afin d'évaluer leur épaisseur moyenne qui était 1,25 mm. Chacune était ensuite placée dans un diluvial contenant 10 mL d'eau ultrapure pour une période de rééquilibration d'un minimum de 2 heures avec agitation (établissement d'un équilibre entre

le gel et l'eau ultrapure). Les analyses de Cl^- et PO_4 dans les solutions résultantes étaient effectuées par chromatographie ionique.

3.7.3 Expérience 3

Cette dernière expérience voulait mesurer la quantité de phosphates et de chlorures dans un gel de polyacrylamide équilibré à différentes concentrations de phosphates et de chlorures dissous. Des pièces de gel de 1 cm de rayon et d'environ 1,25 mm d'épaisseur étaient placées dans les solutions suivantes: $3,23 \times 10^{-5}$ M, $1,29 \times 10^{-4}$ M, $2,26 \times 10^{-4}$ M et $3,23 \times 10^{-4}$ M en PO_4 et $2,82 \times 10^{-5}$ M, $1,13 \times 10^{-4}$ M, $1,97 \times 10^{-4}$ M et $2,82 \times 10^{-4}$ M en Cl^- . Les gels étaient laissés 5 heures dans les solutions agitées mécaniquement (125 rpm) à 22 ± 1 °C de façon à s'assurer que l'équilibre soit atteint entre le gel et la solution. Chaque gel était récupéré dans un diluvial contenant 3 mL d'eau ultrapure pour la rééquilibration pendant un minimum de 5 heures avec agitation. Les analyses étaient effectuées sur les solutions par chromatographie ionique.

3.8 Cinétique d'adsorption du PO_4 sur la ferrihydrite

Ayant observé que la masse de PO_4 accumulée dans un échantillonneur ayant comme piège des oxyhydroxydes de fer précipités dans un filtre de papier ne variait pas linéairement avec le temps d'exposition, nous avons pensé que la source du problème était la cinétique d'adsorption du PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer. Cette expérience a donc été menée dans le but de déterminer la cinétique d'adsorption du PO_4 sur des filtres imprégnés d'oxyhydroxydes de fer préparés de la façon mentionnée à la section 3.3.4.

Trois filtres de ~2,5 cm de diamètre imprégnés d'oxyhydroxydes de fer étaient placés dans une bouteille HDPE contenant 1 L d'une solution de PO_4 $1,00 \times 10^{-5}$ M. La bouteille était agitée mécaniquement en continu et la température était de 22 ± 1 °C. Des échantillons de 1 mL de solution étaient prélevés aux temps suivants: 1 min, 4 min, 6 min, 10 min, 20 min, 40 min, 1 h, 2 h, 3 h et 4 h. Le pH était maintenu autour de 5,0 au cours de l'expérience par

l'ajout de $\text{HCl } 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ parce que l'adsorption de PO_4 sur des oxyhydroxydes de fer libère des ions OH^- . La concentration totale en Fe des trois filtres était de $1,06 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Cette expérience a été répétée avec cette fois-ci une concentration de $6,46 \times 10^{-6} \text{ M}$ en PO_4 . Les prélèvements étaient effectués aux temps suivants: 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 20 min, 40 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 8 h et 21 h.

3.9 Réactifs, nettoyage, précautions et contaminations

Des problèmes de contamination sont survenus, surtout au début des expériences. Il a donc fallu identifier ces sources possibles de contamination qui font l'objet de cette présente section et tenter de les minimiser.

3.9.1 Réactifs et eau ultrapure

L'eau ultrapure (18 Mohms) utilisée provenait d'un système (Millipore, Milli-Q) comprenant des résines échangeuses d'ions, des colonnes d'adsorption au charbon et des membranes filtrantes ($0,2 \mu\text{m}$). Toutes les solutions utilisées ont été préparées avec de l'eau ultrapure. Les réactifs utilisés dans les expériences, comme $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fisher; 100,1 %), FeCl_3 anhydre (BDH; 96 %), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BDH; 97-102 %), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fisher; 98,8 %), NaOH (Anachemia; $\geq 97\%$) et NaHCO_3 (Omega; 99,7 %), ont été choisis en considérant les concentrations de PO_4 indiquées sur l'étiquette. Pour les expériences avec les filtres imprégnés d'oxyhydroxydes de fer, les réactifs $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma; ultrapur 99,99 %) et NH_4OH (Anachemia; ultrapur) ont aussi été employés. Aucune trace de PO_4 n'a été trouvée dans l'hydrochlorate d'hydroxylamine acidifié ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + \text{HCl}$) (Omega; 99 %) servant à récupérer le PO_4 et les oxyhydroxydes de fer.

3.9.2 Nettoyage du matériel

Le matériel employé était en Plexiglas, HDPE ou Teflon (échantillonneurs de type 1), en plastique de composition inconnue (échantillonneur de type 2 (piston)), en Teflon

(éprouvettes pour dissoudre le fer avec $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) et en verre (fioles jaugées, béchers, erlenmeyers). L'utilisation de matériel très propre est essentielle pour mesurer des concentrations très faibles de phosphates. Le matériel a été lavé avec HCl 15 %, rincé plusieurs fois à l'eau déionisée, pour être ensuite rincé une à deux fois avec de l'eau ultrapure avant d'être séché à l'air libre. Le nettoyage avec des détergents contenant des phosphates doit évidemment être évité.

3.9.3 Précautions et contaminations

Les gels de polyacrylamide, les filtres de papier (Whatman no.3 et no.41) et les filtres de polysulfone (Gelman HT 200 Tuffryn 0,2 μm , 165 μm d'épaisseur) servant de support aux oxyhydroxydes de fer ont tous été vérifiés pour des contaminations possibles en PO_4 . Ils ont été soumis à la méthode de dissolution des oxyhydroxydes de fer (section 3.5.1) dans une solution de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1 M + HCl 0,01 M dans une étuve à 80 °C. Les quantités de PO_4 trouvées se situaient près de la limite de détection de l'appareil, donc négligeables. Tous ces supports pour les oxyhydroxydes de fer doivent toujours être bien rincés avec de l'eau ultrapure. Nous avons vérifié également que les opérations de montage d'un échantillonneur DGT ne les contaminaient pas.

Par contre, nous avons trouvé que des contenants en polypropylène utilisés avec l'hydrochlorate d'hydroxylamine pour récupérer les PO_4 et les oxyhydroxydes de fer donnaient une contamination en PO_4 . Une contamination moindre mais non négligeable a été observée avec les contenants de HDPE, alors qu'aucune contamination n'était observée avec des éprouvettes en Teflon. Pour confirmer ces affirmations, une solution de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1 M + HCl 0,01 M a été chauffée à 80 °C pendant près de 18 heures dans des contenants de Teflon et de polypropylène. Une concentration non négligeable de PO_4 a été trouvée uniquement dans les contenants de polypropylène. Des éprouvettes de Teflon ont donc été utilisées pour récupérer les phosphates piégés.

Il est très facile de contaminer les échantillons avec les phosphates surtout lorsque les concentrations mesurées sont très faibles comme dans le cas présent. Pour cette raison, il

faut manipuler les échantillonneurs DGT avec soin. Il est important de se couvrir les mains de gants propres sans poudre (en vinyle ou en latex) en tout temps pour manipuler les gels de polyacrylamide, les pièges d'oxyhydroxydes de fer ou les échantillonneurs DGT. De plus, il faut prendre la précaution de recouvrir les contenants et les échantillonneurs DGT lors de l'entreposage pour minimiser la contamination par la poussière.

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Mesure colorimétrique de PO₄: vérification des interférences par le fer

Lorsque la réduction du fer par l'hydrochlorate d'hydroxylamine pour récupérer le PO₄ qui y est piégé est effectuée, le rapport molaire Fe/P attendu est $\leq 5\ 000$. Le tableau 4.1 montre que les concentrations de fer, pour ces rapports molaires Fe/P, ne posent pas de problème d'interférence pour la mesure de la concentration de PO₄ par la méthode colorimétrique de Murphy et Riley (1962). Suite à ces résultats, et dû au fait que l'hydrochlorate d'hydroxylamine est efficace pour dissoudre la ferrihydrite et n'interfère pas la méthode colorimétrique jusqu'à une concentration de 0,3 M, la méthode décrite à la section 3.5.1 a été adoptée pour récupérer le PO₄.

Tableau 4.1: Vérification des interférences des oxyhydroxydes de fer dissous dans NH₂OH.HCl 0,1 M + HCl 0,01 M sur les mesures du PO₄ par colorimétrie à différents rapports Fe/P. Comparaison des valeurs attendues et mesurées (moyenne \pm écart-type; n = 3).

Fe/P	[PO ₄] attendue (μ M)	[PO ₄] mesurée (μ M)
10 : 1	3,23	3,31 \pm 0,10
20 : 1	3,23	3,27 \pm 0,09
50 : 1	3,23	3,33 \pm 0,10
100 : 1	3,23	3,36 \pm 0,11
200 : 1	3,23	3,27 \pm 0,01
500 : 1	3,23	3,14 \pm 0,01
1000 : 1	3,23	3,16 \pm 0,04
5000 : 1	3,23	3,33 \pm 0,05

4.2 Choix d'un piège efficace pour le PO₄ dans la méthode DGT

D'après le chapitre 2, les critères pour qu'un piège soit efficace dans la méthode DGT sont les suivants:

- linéarité de la masse de soluté accumulée dans le piège en fonction du temps d'exposition de l'échantillonneur dans une solution de soluté de concentration constante (voir équation (2.5));
- capacité suffisante du piège pour permettre un facteur de concentration du soluté qui soit acceptable;
- vitesse de réaction rapide du soluté avec le piège pour maintenir la concentration du soluté à zéro dans le gel diffusif, près du piège.

Les résultats obtenus pour vérifier ces critères et pour choisir la meilleure façon d'utiliser les oxyhydroxydes de fer comme piège pour les orthophosphates sont discutés ici sur une base historique. Il faut noter que les différents pièges fabriqués à la section 3.3 n'ont pas tous été utilisés dans des expériences d'accumulation du PO₄. Dans toutes les expériences d'accumulation du PO₄ dans un échantillonneur DGT, il est important que la quantité de PO₄ adsorbée par le piège d'oxyhydroxydes de fer représente moins de 5 % de la quantité totale en solution afin que cette dernière constitue un réservoir infini de PO₄ et maintienne un flux constant dans l'échantillonneur DGT. L'accumulation de PO₄ pour différents temps d'exposition dans un échantillonneur DGT de type 1 (fenêtre de 38,48 cm² de surface) et de type 2 (piston-fenêtre de 3,14 cm² de surface) a été calculée d'après l'équation (2.5) tirée de la première loi de Fick (voir les calculs au tableau A2.1, annexe A-2).

4.2.1 Piège utilisé: oxydation de Fe(II) introduit dans une mince couche de gel de polyacrylamide

Il s'agissait ici d'oxyder, en augmentant le pH, le Fe(II) introduit dans un gel de polyacrylamide d'environ 300 µm d'épaisseur (section 3.3.1). Les premiers résultats obtenus pour vérifier l'équation (2.5) avec un échantillonneur DGT de type 1 (fenêtre de 38,48 cm²) muni de ce piège ont montré une contamination évidente avec le PO₄. Une étude

des sources de contamination a suggéré que les contenants de polypropylène (section 3.9.3) utilisés pour récupérer le Fe et le PO_4 du piège contaminaient. Après avoir éliminé ce problème en utilisant des éprouvettes de Teflon, les résultats montrés à la figure 4.1 ont été obtenus. Ces résultats révèlent que la masse de PO_4 accumulée dans l'échantillonneur DGT ne varie pas linéairement en fonction du temps d'exposition, comme prédit par l'équation (2.5). Même si les premières valeurs de M semblent coïncider avec la droite théorique, elles ont plutôt tendance à plafonner aux valeurs de t élevées, suggérant que la capacité du piège est insuffisante. Pour identifier la cause de ce problème, la capacité de l'oxyhydroxyde de fer à piéger le PO_4 (section 3.6.4) a d'abord été vérifiée en respectant les rapports Fe/P de l'expérience d'accumulation de PO_4 en fonction du temps d'exposition. La figure 4.2a montre que l'oxyhydroxyde de fer fabriqué adsorbe le PO_4 tel que prévu. Chacune des solutions a été dosée pour constater qu'il ne restait plus de phosphate. D'après Mennicken (1994), ce n'est que pour des faibles rapports Fe: PO_4 que la cinétique d'adsorption est lente. Pour un rapport Fe: PO_4 de 3, il a observé qu'après 1 minute, 90 % du PO_4 était encore en solution et après un jour approximativement 70 % du PO_4 restait en solution. Par contre, il a observé que s'il y avait 100 fois plus de Fe que de PO_4 en solution, l'adsorption était rapide et complète. Après 1 minute tout le PO_4 était adsorbé par les oxyhydroxydes de fer.

Dans une deuxième étape, l'oxyhydroxyde de fer a été préparé par oxydation du Fe(II) (section 3.3.1) dans un gel de polyacrylamide d'environ 300 μm d'épaisseur tout en conservant les rapports Fe/P utilisés dans l'expérience d'accumulation du PO_4 en fonction du temps d'exposition. La figure 4.2b, montre que l'adsorption de PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer contenus dans le gel est incomplète. L'adsorption de PO_4 varie entre 13 et 44 % de ce qu'elle devrait être. Les résultats suggèrent: i) qu'il y a une interaction entre les oxyhydroxydes de fer et le gel les empêchant d'être aussi efficaces dans l'adsorption que s'ils étaient employés seuls ou ii) que les oxyhydroxydes de fer formés dans le gel en bloquent les pores et limitent ainsi l'accès du PO_4 à tous les sites d'adsorption des oxyhydroxydes de fer. Il semble donc que c'est le fait de former l'oxyhydroxyde de fer (par oxydation ?) dans le gel qui cause le problème. Suite à ces résultats, cette approche pour préparer le piège a donc été abandonnée.

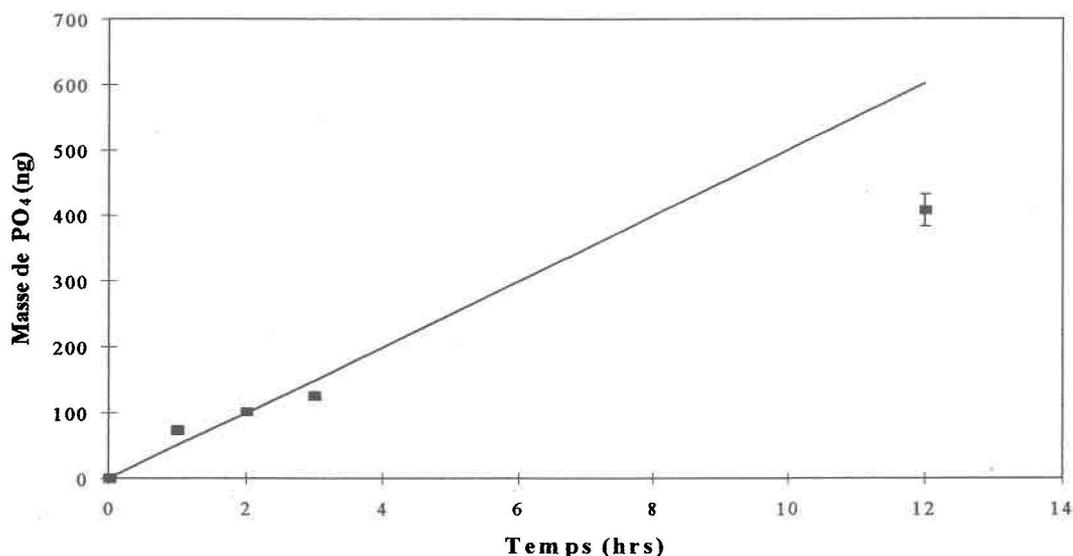


Figure 4.1: Masse moyenne (\pm écart-type; $n = 3$) de PO_4 accumulée en fonction du temps d'exposition des échantillonneurs DGT de type 1 à une solution de $1,61 \mu\text{M}$ de PO_4 à pH 5,3. Le piège était constitué par des oxyhydroxydes de fer obtenus par oxydation de Fe(II) dans un gel de polyacrylamide. Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 38,48 \text{ cm}^2$ et $\Delta g = 1,35 \text{ mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

4.2.1.1 Inconvénients et avantages des types d'échantillonneur DGT

L'utilisation d'un échantillonneur DGT de type 1 (fenêtre de $38,48 \text{ cm}^2$) s'est avérée difficile pour les expériences. Le grand format $12 \times 12 \text{ cm}$ des plaques n'est pas très commode pour la manipulation des gels, surtout dans le cas d'un gel d'environ $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur qui peut se déchirer facilement. Il est aussi difficile d'éviter d'emprisonner une couche d'eau entre le gel diffusif et le gel de $300 \mu\text{m}$ contenant le piège d'oxyhydroxydes de fer. La présence d'eau entre les couches de gel perturbe l'accumulation de PO_4 dans le piège. De plus, comme il faut préparer des gels de polyacrylamide de grande surface, il faut en fabriquer plus souvent, ce qui consomme beaucoup de temps. Le seul avantage offert par ce type

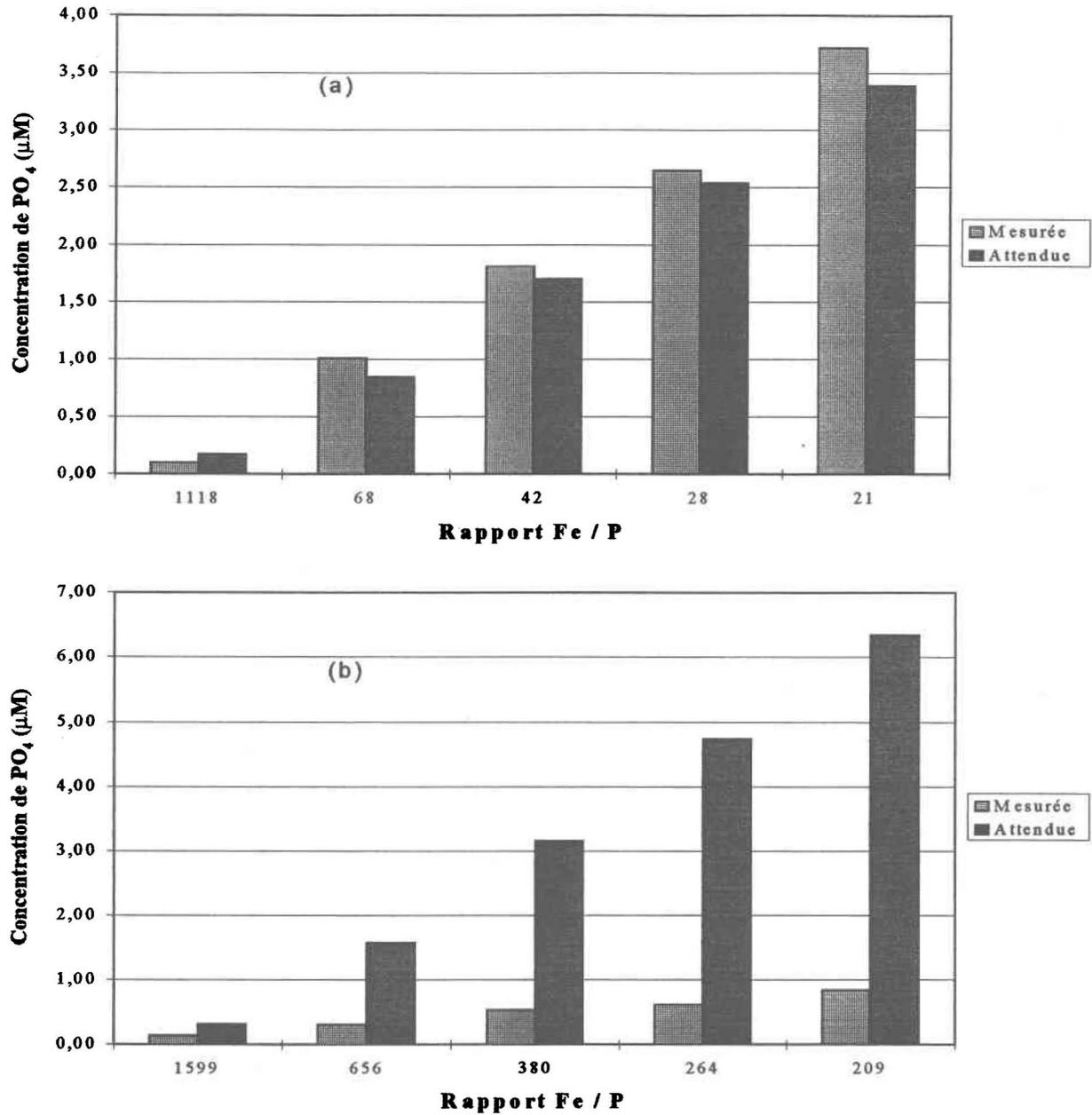


Figure 4.2: Concentration de PO_4 adsorbée sur une suspension de ferrihydrite (a) et sur des oxyhydroxydes de fer précipités dans un gel de polyacrylamide par oxydation de Fe(II) (b). Les rapports Fe/P choisis couvrent la gamme des rapports Fe/P de l'expérience d'accumulation de PO_4 en fonction du temps décrite à la figure 4.1.

d'échantillonneur est la possibilité de prendre des répliqués pour l'analyse de PO_4 (dû à la grandeur de la fenêtre).

En raison des difficultés rencontrées avec l'échantillonneur de type 1, nous avons décidé dans les expériences subséquentes d'employer l'échantillonneur de type 2 (piston-fenêtre de $3,14 \text{ cm}^2$) qui est plus petit et plus facile à manipuler. Comme des morceaux de gel de seulement 2,5 cm de diamètre sont utilisés avec ce type d'échantillonneur, ceci procure une économie de temps pour la fabrication des gels. De plus, il est plus facile d'éviter la formation de poches d'eau entre les deux couches de gel avec cet échantillonneur.

4.2.2 Piège: précipitation de Fe(III) introduit dans une mince couche de gel de polyacrylamide

Dans ce cas-ci, il s'agissait de fabriquer le piège, en augmentant le pH, pour précipiter le Fe(III) préalablement introduit dans un gel de polyacrylamide d'environ $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur (section 3.3.2). Avec ce piège, une expérience d'accumulation de PO_4 en fonction du temps d'exposition a donné des résultats semblables à ceux montrés à la figure 4.1. La masse de PO_4 accumulée ne variait pas linéairement avec le temps d'exposition. Il semble donc que le fait de précipiter l'oxyhydroxyde de fer dans le gel de polyacrylamide cause un problème, que la précipitation soit effectuée par hydrolyse d'un sel de Fe(III) ou par oxydation d'un sel de Fe(II). L'ensemble des oxyhydroxydes de fer n'est peut être pas accessible assez rapidement au phosphate, ce qui peut amener des problèmes. Suite à ces résultats, cette approche pour préparer le piège a donc aussi été abandonnée.

4.2.3 Précipitation de Fe(III) dans une mince couche de gel d'agarose

Comme le gel de polyacrylamide semblait réduire l'efficacité des oxyhydroxydes de fer pour adsorber les phosphates, on a pensé d'utiliser un gel d'agarose de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur tout en conservant les rapports Fe/P utilisés dans l'expérience d'accumulation de PO_4 . On a trouvé que lorsqu'un gel d'agarose contenant des oxyhydroxydes de fer est immergé dans une solution de PO_4 , l'adsorption de PO_4 obtenue sur les oxyhydroxydes de fer ne

correspond qu'entre 27 et 41 % de celle attendue. Suite à ces résultats, et aussi à cause de problèmes techniques rencontrés (adhésion du gel aux plaques lors de sa préparation, ce qui entraîne la possibilité de former des bulles d'air entre les plaques; fragilité du gel plus grande que le gel de polyacrylamide), nous suggérons que l'utilisation de ces gels d'agarose n'est pas appropriée dans les échantillonneurs DGT.

4.2.4 Piège utilisé: précipitation de Fe(III) dans un filtre de papier

La technique du filtre de papier imprégné d'oxyhydroxydes de fer a été développée par Van der Zee et al. (1987) pour extraire les phosphates d'un sol et vérifier leur disponibilité pour les plantes. Menon et al. (1989b et 1990) ont montré qu'il y avait une bonne corrélation entre les PO_4 adsorbés par le papier filtre imprégné d'oxyhydroxydes de fer et la croissance des plantes. Ce procédé était même utilisé pour faciliter l'évaluation de l'impact des eaux de ruissellement agricoles sur la productivité biologique des eaux réceptrices [Sharpley, 1993; Robinson et Sharpley, 1994]. Van der Zee et al. (1987) ont alors proposé que le filtre de papier imprégné d'oxyhydroxydes de fer contenait un nombre de site infini pour l'adsorption du phosphore. Il s'avérait donc très prometteur pour agir comme piège pour les phosphates dans un échantillonneur DGT. Il s'agissait ici de précipiter, en augmentant le pH, le Fe(III) introduit dans le filtre de papier (section 3.3.4). D'après les essais de Van der Zee et al. (1987), une bande 2 x 10 cm contient approximativement 120 μmole de Fe, ce qui signifie 6 μmole de Fe/ cm^2 de filtre de papier et une surface spécifique de 1,5 m^2 (papier et oxyde) déterminée par la méthode BET. En utilisant le même procédé, nos filtres contenaient entre 7 et 8 μmole de Fe/ cm^2 de filtre de papier. En adsorbant le PO_4 d'une solution standard sur un filtre imprégné d'oxyhydroxydes de fer pendant un temps de contact de 20 heures, une bande de papier est capable d'adsorber à peu près 18 μmole de P, soit 0,90 μmole de P/ cm^2 de filtre de papier sous ces conditions sans laisser de quantités mesurables en solution [Van der Zee et al., 1987].

4.2.4.1 Caractéristiques de préparation et accumulation de PO_4

Dans une de leurs études, Lin et al. (1991) ont montré plusieurs caractéristiques de préparation des filtres de papier. Tout d'abord, ils ont démontré que la concentration de

PO₄ adsorbée par une bande de filtre imprégnée d'oxyhydroxydes de fer diminuait lorsque le filtre était séché dans une étuve avant son utilisation comparativement à lorsqu'il était préalablement séché à l'air libre. Plus il était séché longuement dans l'étuve, plus la concentration de PO₄ adsorbée diminuait. Le temps d'immersion dans la solution de Fe n'était pas, quant à lui, un facteur affectant la concentration de PO₄ adsorbée. Ils ont démontré aussi que la concentration de la solution de Fe utilisée était un facteur à considérer dans la préparation du filtre de papier. Plus la concentration de la solution de Fe était élevée, plus la concentration de Fe déposée sur le filtre et la concentration de PO₄ adsorbée augmentaient. Par contre, ils ont constaté qu'il était plus difficile d'obtenir des dépôts de fer uniformes avec des solutions de Fe élevées; plus l'épaisseur du précipité de Fe sur le filtre augmentait, plus le précipité pouvait se détacher du filtre. En tenant compte de ces informations, une solution de 0,65 M de Fe a donc été préférentiellement utilisée pour imprégner les filtres de papier.

La quantité de PO₄ retenue sur le filtre de papier augmente rapidement avec le temps de contact avec la solution [Sharpley, 1993]. De plus, les filtres de papier imprégnés d'oxyhydroxydes de fer agissent seulement comme un adsorbant pour les ions phosphate et ne jouent aucun rôle dans la transformation du phosphate (avec l'exception de perturber l'équilibre entre le PO₄ adsorbé sur les particules en suspension et l'environnement immédiat) pour ce qui est des sols [Baldwin et al., 1996].

La figure 4.3 montre les résultats obtenus pour une expérience d'accumulation de PO₄ en fonction du temps d'exposition d'un échantillonneur DGT muni d'un tel piège. Ces résultats suggèrent qu'il y a une contamination en PO₄ et que la masse de PO₄ accumulée ne varie pas linéairement en fonction du temps d'exposition comme prédit par l'équation (2.5). Les filtres imprégnés d'oxyhydroxydes de fer n'ayant pas été exposés à une solution de PO₄ (témoins) ont montré une contamination en PO₄. La cause de cette contamination était les réactifs FeCl₃.6H₂O (BDH; 97-102 %) et Fe(NO₃)₃.9H₂O (Fisher; 98,8 %) employés. La quantité d'oxyhydroxydes de fer incorporée dans les filtres est grande, de sorte que de faibles concentrations de PO₄ dans les réactifs utilisés pour fabriquer les oxyhydroxydes de fer mènent à des contaminations relativement élevées dans les témoins. Il a donc fallu utiliser une solution de plus grande pureté de Fe (Fe(NO₃)₃.9H₂O; Sigma; ultrapur 99,99 %),

ce qui a permis de diminuer la contamination (masse moyenne de $\text{PO}_4 = 12 \text{ ng/cm}^2$ de filtre de papier) des témoins sans toutefois l'éliminer. La figure 4.3 montre que la courbe d'accumulation du PO_4 a tendance à plafonner aux temps d'exposition les plus grands, suggérant que la capacité du piège est insuffisante. Pour vérifier ce point, le filtre imprégné d'oxyhydroxydes de fer a été immergé seul (c'est-à-dire sans gel diffusif) dans une solution de PO_4 (section 3.6.5) tout en conservant les rapports Fe/P utilisés dans l'expérience d'accumulation de PO_4 . La figure 4.4 montre que l'adsorption du PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer incorporés dans les filtres est plus faible qu'attendue, comme dans le cas d'oxyhydroxydes de fer incorporés dans les gels de polyacrylamide ou d'agarose. L'adsorption est cependant meilleure que dans le cas des gels, variant entre 61 et 63 % de ce qui est attendu.

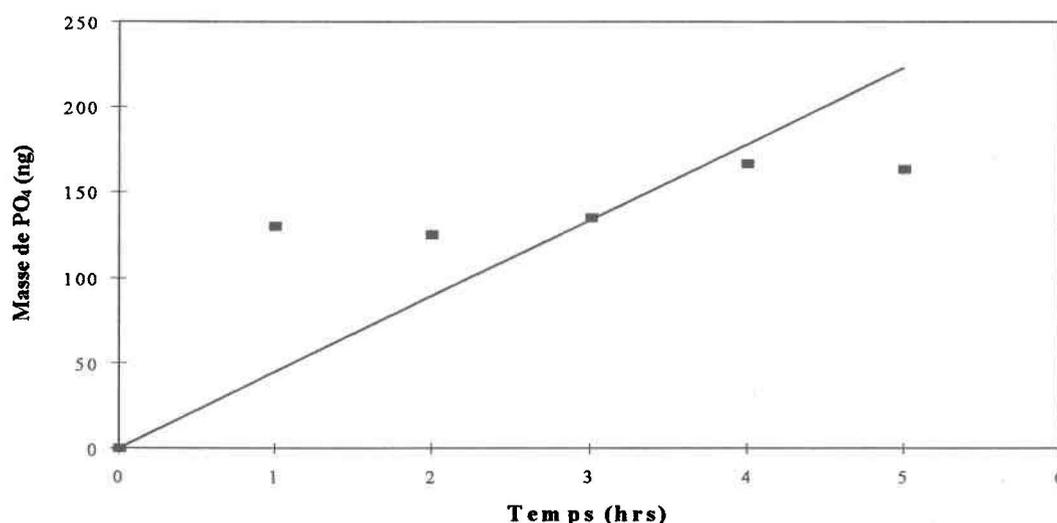


Figure 4.3: Masse de PO_4 accumulée en fonction du temps d'exposition des échantillonneurs DGT de type 2 (piston) à une solution de $3,23 \mu\text{M}$ de PO_4 à $\text{pH } 4,3 \pm 0,1$. Le piège était constitué d'un filtre (Whatman no.41) imprégné d'oxyhydroxydes de fer. Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 3,14 \text{ cm}^2$ et $\Delta g = 1,35 \text{ mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

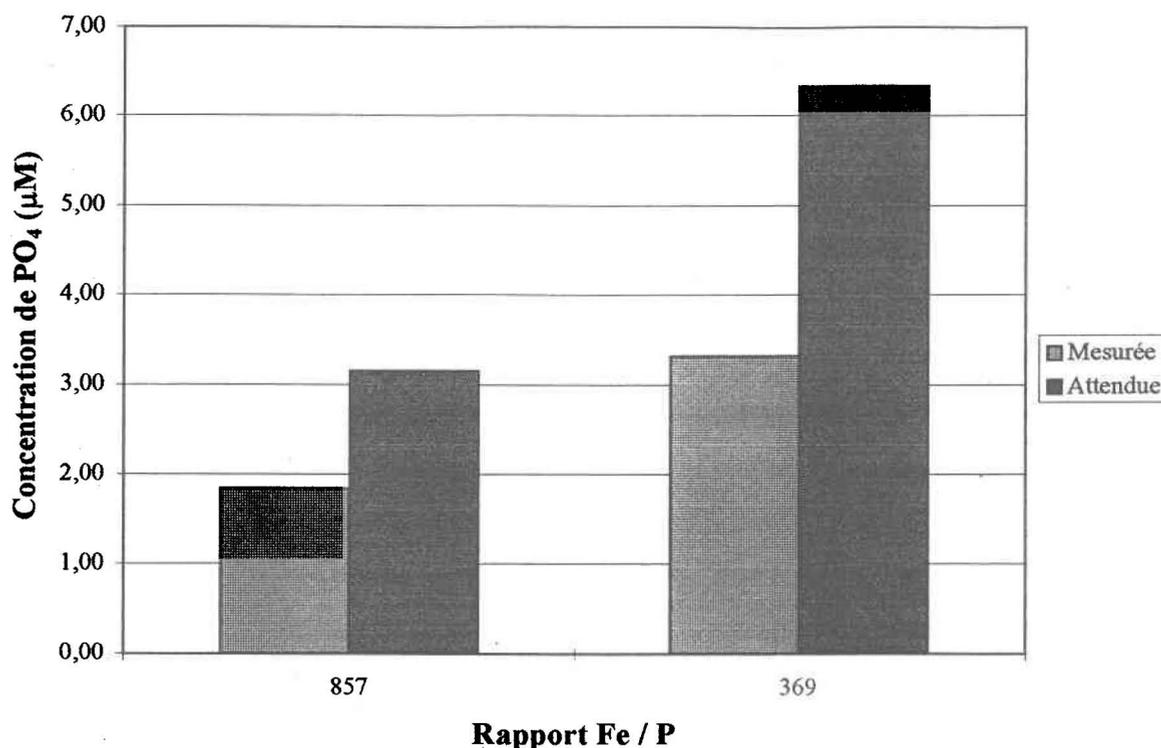


Figure 4.4: Concentration de PO_4 adsorbée sur des oxyhydroxydes de fer précipités dans un filtre de papier (Whatman no.3). Les rapports Fe/P sont semblables à ceux utilisés dans l'expérience dont les résultats sont présentés à la figure 4.3.

4.2.4.2 Cinétique d'adsorption du PO_4

On a pensé aussi qu'une cinétique lente d'adsorption du PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer incorporés dans un filtre pouvait expliquer l'adsorption plus faible qu'attendue sur le piège. On a donc étudié la cinétique d'adsorption du PO_4 sur des filtres imprégnés d'oxyhydroxydes de fer immergés dans une solution de PO_4 (section 3.8). Les résultats obtenus sont donnés à l'annexe A-3 et présentés dans les figures 4.5a et 4.6a.

Les figures 4.5a et 4.6a montrent la diminution de la concentration de PO_4 dissous en fonction du temps. Les résultats semblent se conformer à une cinétique de premier ordre étant donné la linéarité observée entre le $\ln [\text{PO}_4]$ et t (figures 4.5b et 4.6b):

$$-d[\text{PO}_4] / dt = k [\text{PO}_4] \quad (4.1)$$

$$[\text{PO}_4] = [\text{PO}_4]_0 e^{-kt} \quad (4.2)$$

où $[\text{PO}_4]_0$ est la concentration de phosphates dissous initiale, $[\text{PO}_4]$ est la concentration de phosphates dissous au temps t et k est la constante de vitesse d'adsorption.

On calcule des valeurs de k de $1,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($102 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) pour la figure 4.5b et $1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($90 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) pour la figure 4.6b. Shang et al. (1992) ont étudié l'adsorption de PO_4 sur la ferrihydrite à plusieurs valeurs de pH. D'après cette étude, le taux d'adsorption du PO_4 diminuait quand le pH augmentait. L'adsorption du phosphate, comme il a aussi été noté dans notre expérience, a diminué le pH au tout début de l'expérience pour ensuite l'augmenter en raison du relâchement des ions hydroxydes.

Ils ont trouvé aussi que la cinétique pouvait s'expliquer par deux réactions de premier ordre, l'une rapide et l'autre plus lente. À pH 5, ils ont trouvé des constantes de vitesse de $2030 \pm 199 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pour la réaction rapide et de $555 \pm 57 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pour la réaction lente. Les deux valeurs sont beaucoup plus élevées que celle qui a été obtenue lorsque des oxyhydroxydes de fer sont incorporés à un filtre. La cinétique d'adsorption du PO_4 plus lente sur les filtres imprégnés d'oxyhydroxydes de fer que sur les oxyhydroxydes de fer seuls pourrait expliquer l'adsorption plus faible que celle attendue pour l'accumulation du PO_4 sur ce piège avec un échantillonneur DGT. Cette approche pour préparer le piège a donc aussi été abandonnée.

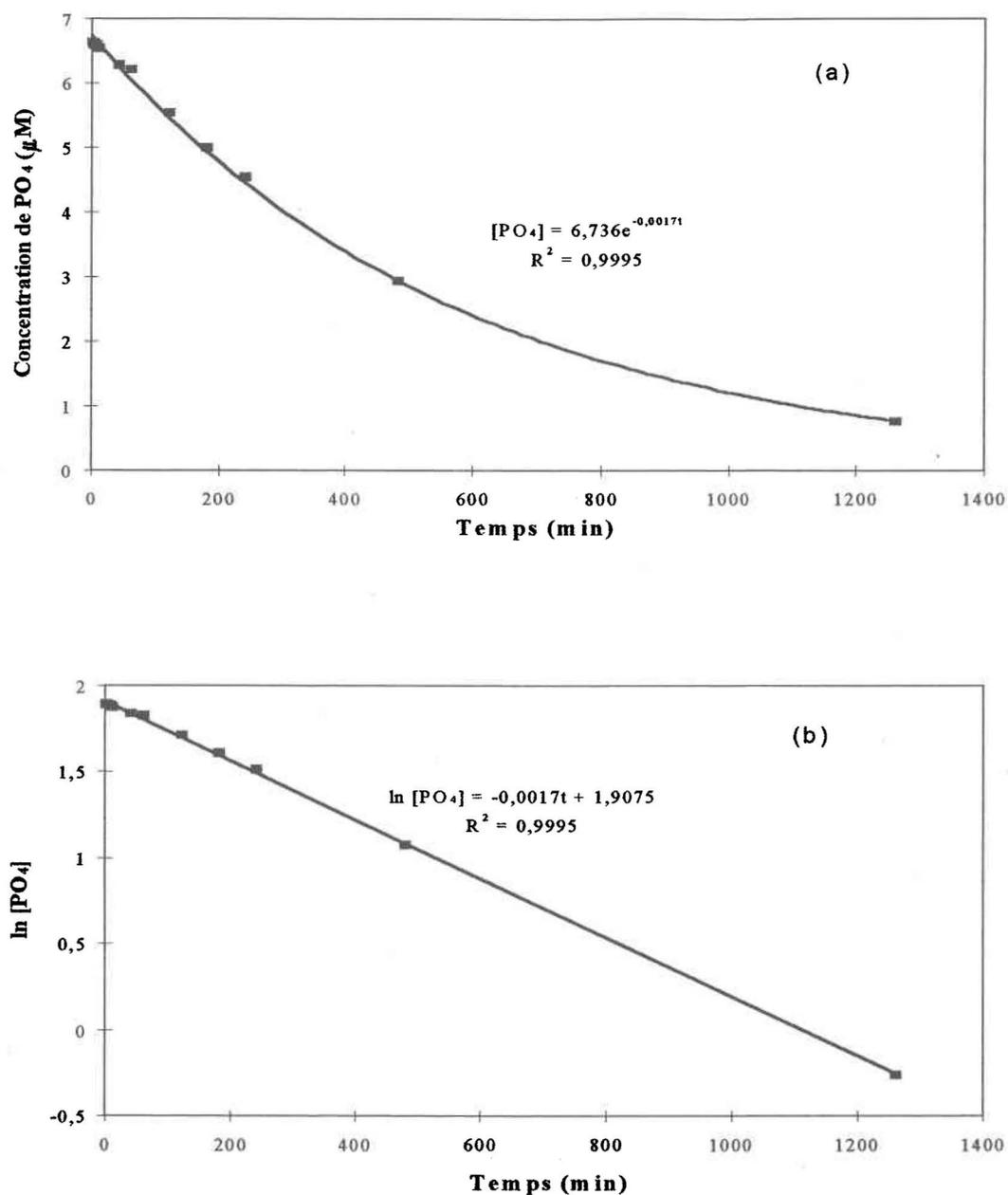


Figure 4.5: Cinétique d'adsorption du PO₄ sur des filtres imprégnés d'oxyhydroxydes de fer en contact avec une solution de 6,65 µM de PO₄ à un pH de 5 et à 22 ± 1°C.

(a) Variation de la concentration de PO₄ dissous en fonction du temps.

(b) Logarithme naturel de la concentration de PO₄ dissous en fonction du temps.

Les symboles (■) représentent les mesures alors que les courbes sont ajustées avec les valeurs de k et $[PO_4]_0$ indiquées.

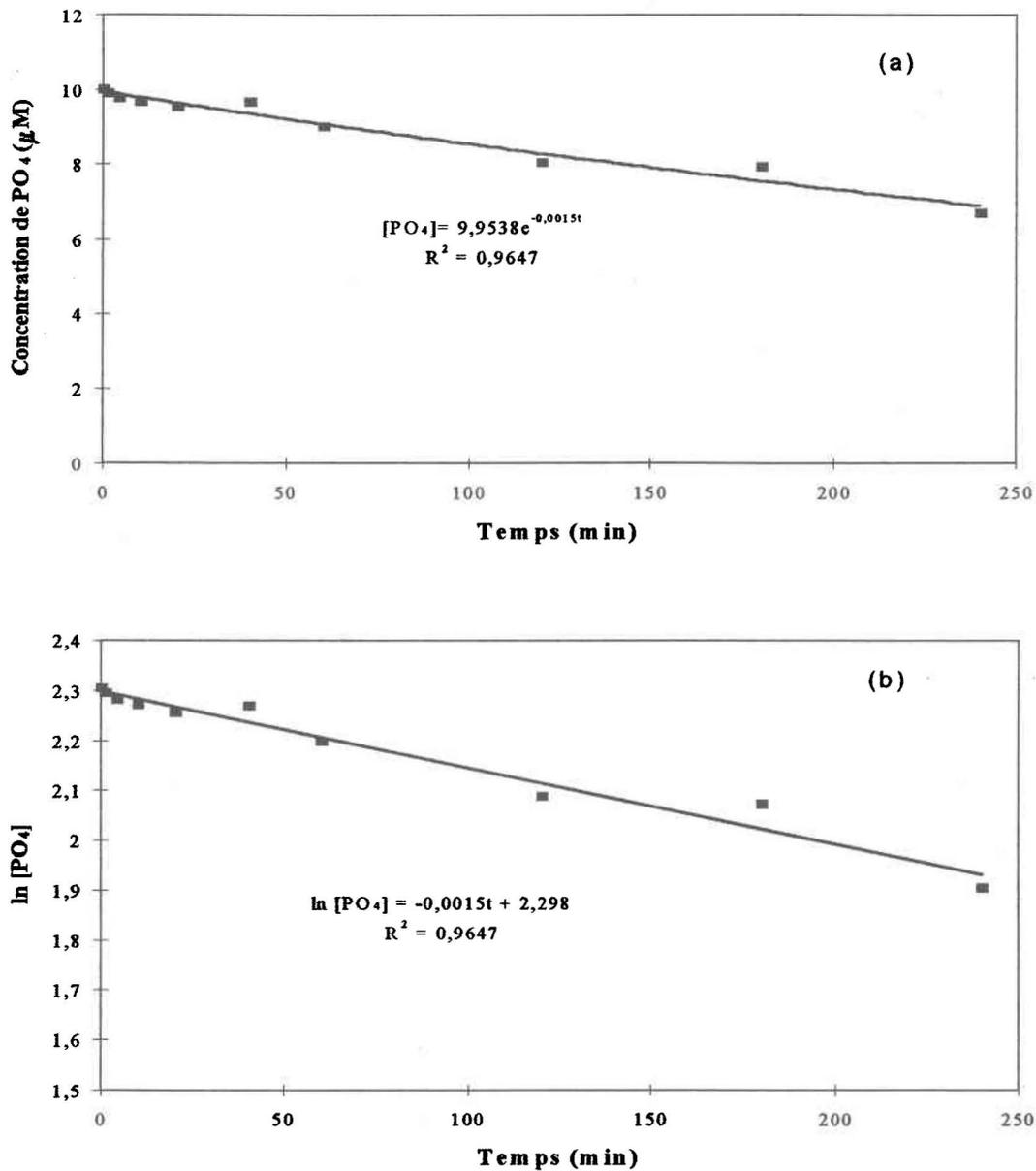


Figure 4.6: Cinétique d'adsorption du PO₄ sur des filtres imprégnés d'oxyhydroxydes de fer en contact avec une solution de 10 µM de PO₄ à un pH de 5 et à 22 ± 1°C.

(a) Variation de la concentration de PO₄ dissous en fonction du temps.

(b) Logarithme naturel de la concentration de PO₄ dissous en fonction du temps.

Les symboles (■) représentent les mesures alors que les courbes sont ajustées avec les valeurs de k et $[PO_4]_0$ indiquées.

4.2.5 Piège utilisé: particules d'oxyhydroxydes de fer déposées sur un filtre

Nous avons pensé que le dépôt de particules d'oxyhydroxydes de fer sur des filtres plutôt que leur incorporation dans une structure comme un gel ou un filtre améliorerait l'efficacité du piège. Malheureusement, l'accumulation de PO_4 sur ce type de piège ne s'est pas avérée un succès non plus. Dans tous les cas, la masse de PO_4 accumulée en fonction du temps d'exposition de l'échantillonneur DGT n'était pas linéaire comme prédit par l'équation (2.5). Les valeurs obtenues semblaient diminuer pour les temps d'accumulation les plus longs comme c'était le cas avec le piège d'oxyhydroxydes de fer précipités dans un gel de polyacrylamide (section 4.2.1). La figure 4.7 montre des résultats typiques pour un dépôt de ferrihydrite sur un filtre de polysulfone (Gelman HT 200 Tuffryn $0,2 \mu\text{m}$, $165 \mu\text{m}$ d'épaisseur) comme piège. Des résultats semblables ont aussi été obtenus avec un filtre (Whatman no.3) et un filtre de polycarbonate (Nuclepore; $0,4 \mu\text{m}$). Cette approche pour préparer le piège a aussi été abandonnée en raison des pertes d'oxyhydroxydes de fer qui étaient déposés sur le filtre.

4.2.6 Piège utilisé: incorporation dans un gel de polyacrylamide de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées

L'approche ici consistait à fabriquer des oxyhydroxydes de fer avant de les incorporer dans un gel de polyacrylamide de façon à conserver leur intégrité. De cette manière, les interactions devraient être minimisées entre les oxyhydroxydes de fer et le gel de polyacrylamide. Les oxyhydroxydes de fer devraient conserver leurs sites actifs d'adsorption et agir de la même façon que s'ils étaient seuls en suspension en présence de phosphates. Néanmoins, la fabrication d'un tel piège ne s'est pas effectuée sans problèmes. Les premiers essais d'introduction de ferrihydrite ont comporté quelques difficultés. Par exemple, il était difficile d'obtenir une distribution uniforme de ferrihydrite dans le gel. Ce problème a pu être résolu en versant rapidement le contenu (gel + ferrihydrite) entre les plaques de Plexiglas servant à fabriquer le gel tout en s'assurant d'éviter la formation de bulles d'air et en maintenant le montage horizontalement. Par la suite, nous avons éprouvé des difficultés pour dissoudre avec l'hydrochlorate d'hydroxylamine à chaud les oxyhydroxydes de fer contenus dans le gel de polyacrylamide. Comme le mélange servant à

fabriquer le gel était basique ($\text{pH } 9,5 \pm 0,1$) et que le montage contenant le mélange était chauffé à environ $50\text{ }^\circ\text{C}$ quelques minutes afin que le gel se solidifie, il est probable qu'il y avait formation de goethite à partir de la ferrihydrite [Schwertmann et Cornell, 1991]. Mentionnons également que le fait d'avoir utilisé de la ferrihydrite fabriquée depuis plusieurs mois peut avoir contribué à la formation de goethite. Il est connu qu'il est difficile de dissoudre la goethite avec $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ [Fortin et al., 1993]. Le problème de formation de goethite a été réglé en évitant de chauffer le gel et en le laissant se solidifier à la température de la pièce et surtout en employant de la ferrihydrite fraîchement préparée. En tenant compte des points mentionnés ci-dessus, l'accumulation de PO_4 dans un échantillonneur DGT de type piston s'est avéré un succès avec ce piège de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées incorporées dans un gel de polyacrylamide d'environ $300\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.

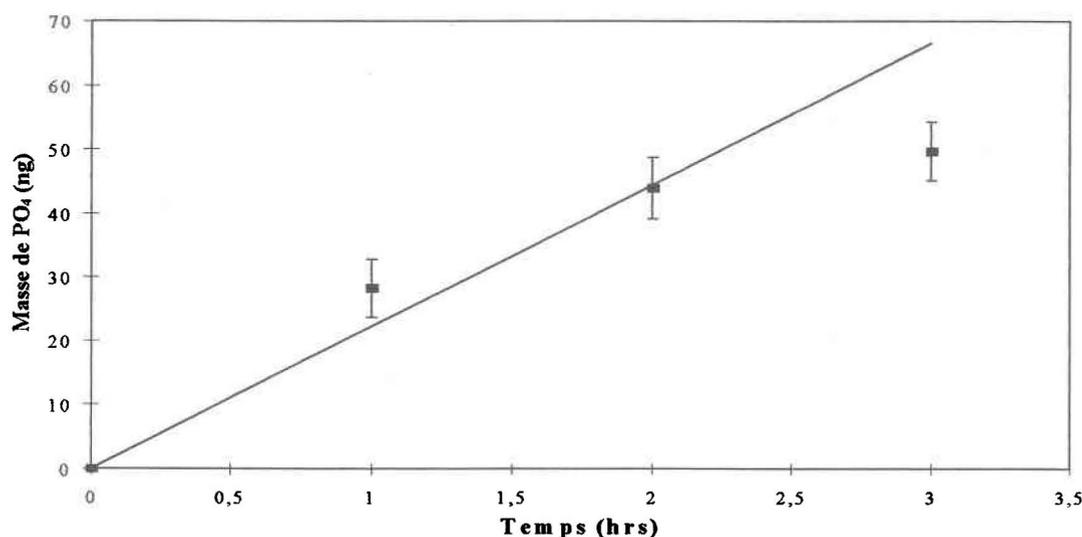


Figure 4.7: Masse moyenne (\pm écart-type; $n = 3$) de PO_4 accumulée en fonction du temps d'exposition des échantillonneurs DGT de type 2 (piston) à une solution de $1,61\text{ }\mu\text{M}$ de PO_4 à $\text{pH } 5,3$. Le piège était constitué d'un dépôt d'oxyhydroxydes de fer sur un filtre de polysulfone (Gelman HT 200 Tuffryn $0,2\text{ }\mu\text{m}$, $165\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur). Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 3,14\text{ cm}^2$ et $\Delta g = 1,35\text{ mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{sec}$.

Les résultats obtenus (figure 4.8) montrent que la masse de PO_4 accumulée varie linéairement en fonction du temps d'exposition de l'échantillonneur DGT. En comparant les intervalles de confiance à 95 %, les pentes des deux droites obtenues (figures 4.8a et 4.8b) expérimentalement ne sont pas significativement différentes l'une de l'autre à ce degré de confiance. Donc la reproductibilité de la technique DGT dans ce cas-ci est très bonne. Les pièges d'oxyhydroxydes de fer analysés au temps initial (c'est-à-dire sans exposition à la solution de PO_4) ne contenaient pas une concentration de PO_4 mesurable. Ces résultats confirment le principe et le mécanisme de la technique DGT et permettent d'utiliser l'équation (2.5) pour calculer la concentration de PO_4 dans une solution externe.

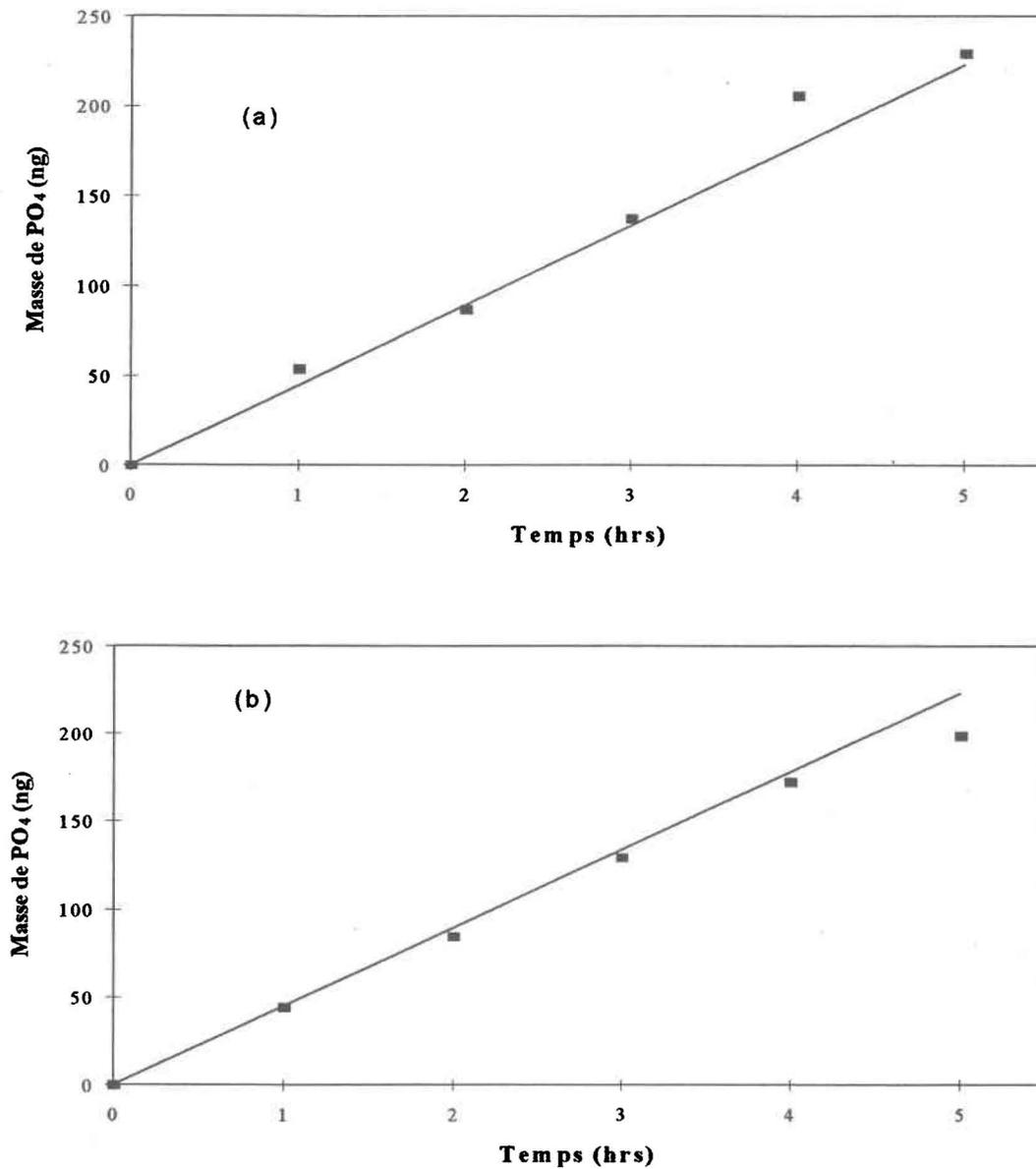


Figure 4.8: Masse de PO_4 accumulée en fonction du temps d'exposition des échantillonneurs DGT de type 2 (piston) à une solution de $3,23 \mu\text{M}$ de PO_4 à pH $4,3 \pm 0,1$. Le piège était constitué de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées incorporées dans un gel de polyacrylamide. Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 3,14 \text{ cm}^2$ et $\Delta g = 1,35 \text{ mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (a) 1^{er} essai et (b) 2^e essai.

4.3 Interaction entre le PO₄ et le gel de polyacrylamide

Pour déterminer si le PO₄ interagit avec le gel, des pièces de gel de 1,25 mm d'épaisseur ont été mises en contact avec des solutions de phosphates et de chlorures de concentration C_b pendant 5 heures aux différentes valeurs de pH suivantes: 4, 7 et 10 (section 3.7.3). L'ion chlorure a été utilisé comme traceur étant donné qu'il est connu qu'il n'interagit pas avec le gel de polyacrylamide [Krom et al., 1994]. Un calcul avec la loi de Fick indique que l'équilibre entre le gel et les solutions de PO₄ et de Cl⁻ devrait être atteint en moins de 1 heure. Des mesures de temps d'équilibration de PO₄ et Cl⁻ dans un gel de polyacrylamide de cette épaisseur ont confirmé que les concentrations de PO₄ et Cl⁻ ne changent plus après 20 minutes dans le cas du chlorure et 40 minutes dans le cas du phosphate (section 4.4.3). Ces pièces de gel (de volume v_g), équilibrées avec les solutions de PO₄ et Cl⁻ ont été ensuite mises en contact pendant 2 heures avec un volume connu d'eau ultrapure (v_e), pour réextraire le PO₄ et Cl⁻ du gel. Les concentrations de PO₄ et Cl⁻ dans le gel (C_g) sont alors calculées selon:

$$C_g = (v_e + 0,91 v_g) C_e / 0,91 v_g \quad (4.3)$$

où C_e est la concentration dans l'eau d'extraction. Le facteur 0,91 tient compte du fait que le gel comprend 91 % d'eau. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 4.9 et 4.10 et dans les tableaux A4.1 et A4.2 de l'annexe A-4.

Si un soluté ne subit aucune interaction avec le gel de polyacrylamide, on s'attend à trouver que C_g est égale à C_b. C'est effectivement ce qui est trouvé pour le Cl⁻ (figure 4.9) qui, de toute évidence, n'interagit pas avec le gel, peu importe le pH. Par contre, pour le PO₄, des concentrations dans les gels (C_g) plus faibles que celles dans les solutions de PO₄ (C_b) avec lesquelles ils étaient équilibrés (figure 4.10) ont été trouvées systématiquement. On obtient en effet que C_g représente 88 ± 4 de C_b pour le phosphate. Krom et al. (1994) ont trouvé des récupérations semblables de 89 ± 3 pour le phosphate avec un gel de polyacrylamide. L'interaction entre le phosphate et le gel peut être montrée statistiquement en comparant les pentes des droites 1:1 avec les pentes des régressions obtenues pour les points expérimentaux. Pour le chlorure, les droites ne sont pas significativement différentes à un

degré de confiance de 95 % (figure 4.9). Pour le phosphate, les droites sont significativement différentes à un degré de confiance de 95 % (figure 4.10). Cette interaction du phosphate avec le gel n'en est probablement pas une de nature chimique (adsorption, complexation à des sites sur le gel), puisqu'alors on s'attendrait à obtenir $C_g > C_b$, ce qui n'est pas le cas. Il ne s'agit probablement pas non plus d'interactions électrostatiques puisque: i) cet effet n'est pas observé pour le chlorure (charge de -1); ii) cet effet ne varie pas avec le pH pour les phosphates (figure 4.10) même si la charge des espèces prédominantes varie entre pH 4 ($H_2PO_4^-$; charge -1) et pH 10 (HPO_4^{2-} ; charge -2). Pour le moment, on peut supposer qu'il s'agit d'un empêchement stérique. Il semble que toute l'eau contenue dans le gel ne soit pas accessible au phosphate. Il sera important d'élucider le type d'interactions entre le PO_4 et le gel.

4.4 Détermination du coefficient de diffusion du PO_4 dans le gel de polyacrylamide

On a déterminé le coefficient de diffusion du PO_4 dans le gel de polyacrylamide de trois façons:

- 1- À partir des courbes de masse vs temps d'exposition;
- 2- À partir de la diffusion du PO_4 dans un gel suspendu;
- 3- À partir du temps d'équilibration d'un gel.

4.4.1 Mesure à partir des courbes de masse vs le temps d'exposition

La première façon de calculer le coefficient de diffusion, c'est à partir des courbes de masse de PO_4 accumulée en fonction du temps d'exposition, obtenues avec un échantillonneur DGT comprenant un piège d'oxyhydroxydes de fer préformés insérés dans un gel de polyacrylamide (figure 4.8). L'équation (2.5) indique que si une droite est obtenue en traçant M vs t , la pente est $D C_b s / \Delta g$; connaissant C_b , s et Δg , D est donc calculé. Le coefficient de diffusion du PO_4 a donc été trouvé d'après deux essais effectués à 22 ± 1 °C (voir tableau 4.2); les valeurs individuelles étaient $D = 5,7 \times 10^{-6}$ cm²/sec (essai 1) et $D = 5,0 \times 10^{-6}$ cm²/sec (essai 2). La valeur moyenne a été utilisée pour tracer les droites de masse de PO_4 accumulée en fonction du temps d'exposition aux figures 4.1, 4.3, 4.7 et 4.8.

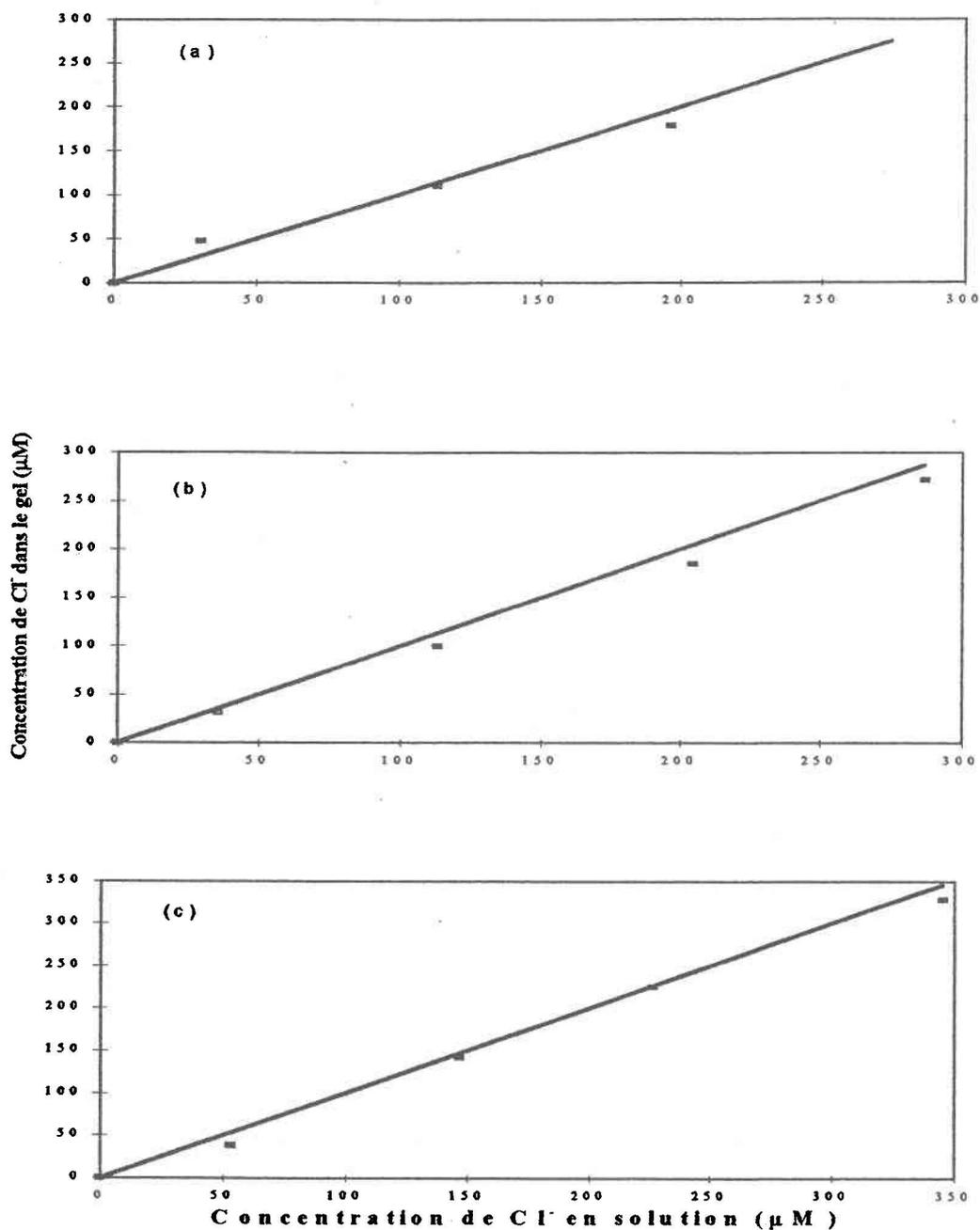


Figure 4.9: Comparaison entre la concentration de Cl⁻ dans le gel de polyacrylamide et celle mesurée dans la solution. Le gel était exposé aux solutions de Cl⁻ pendant 5 heures à une température de 22 ± 1 °C et aux pH suivants: (a) 4 (b) 7 et (c) 10. Les symboles représentent les mesures dans le gel (■) et la ligne est la droite 1:1 de la concentration en solution.

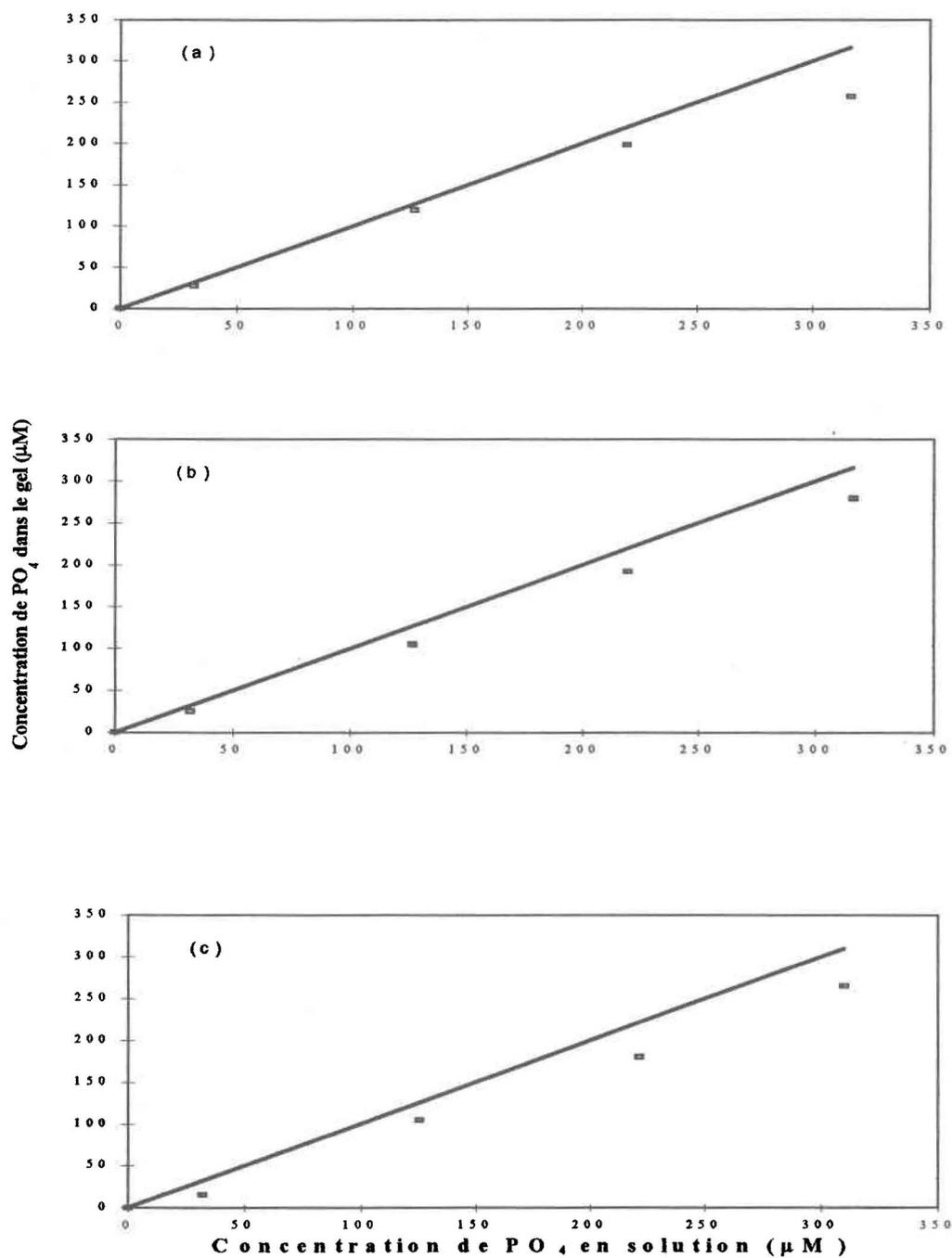


Figure 4.10: Comparaison entre la concentration de PO₄ dans le gel de polyacrylamide et celle mesurée dans la solution. Le gel était exposé aux solutions de PO₄ pendant 5 heures à une température de 22 ± 1 °C et aux pH suivants: (a) 4 (b) 7 et (c) 10. Les symboles représentent les mesures dans le gel (■) et la ligne est la droite 1:1 de la concentration en solution.

4.4.2 Mesure à partir de la diffusion du PO₄ dans un gel suspendu

La deuxième façon de calculer le coefficient de diffusion du PO₄, c'est à partir de la diffusion du PO₄ dans un gel de polyacrylamide suspendu au dessus d'une solution de PO₄, tout en maintenant l'extrémité du gel dans la solution (section 3.7.1). La figure 4.11 et l'annexe A-4 (tableaux A4.3 et A4.4) montrent les concentrations de PO₄ et Cl⁻ dans le gel de polyacrylamide en fonction de la distance de la solution, après un temps d'exposition de 24 heures. Les concentrations de PO₄ et Cl⁻ dans le gel ont été calculées avec l'équation (4.3). Pour déterminer le coefficient de diffusion de PO₄ et Cl⁻, les concentrations de PO₄ et Cl⁻ mesurées dans le gel sont comparées avec celles prédites par l'équation de la deuxième loi de Fick [Barrow, 1979]:

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2 \quad (4.4)$$

Cette équation exprime en effet le taux de changement de concentration dans le temps dans un élément de volume. Les valeurs de D qui ajustent le mieux les mesures de PO₄ et Cl⁻ dans le gel sont données au tableau 4.2. Un coefficient de diffusion de 3,8x10⁻⁶ cm²/sec a été obtenu à pH 7 et 3,2x10⁻⁶ cm²/sec à pH 10 pour le PO₄, tandis qu'un coefficient de diffusion de 18,4x10⁻⁶ cm²/sec a été obtenu pour le Cl⁻ aux deux pH. Cette méthode pour trouver D est moins précise que celle décrite à la section 4.4.1 en raison de la difficulté à trouver précisément le point de contact du gel avec la solution.

4.4.3 Mesure à partir du temps d'équilibration d'un gel

Une troisième façon utilisée pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion du PO₄ et Cl⁻ a été d'exposer un gel de polyacrylamide à une solution de PO₄ et Cl⁻ et d'y déterminer, à différents temps d'exposition, les concentrations de PO₄ et Cl⁻ (section 3.7.2) en se servant de l'équation (4.3). La figure 4.12 et l'annexe A-4 (tableau A4.5) montrent les concentrations de PO₄ et Cl⁻ obtenues pour des expériences effectuées à pH 4, 7 et 10 pour différents temps d'exposition du gel. La concentration mesurée pour les deux ions dans les gels augmente rapidement avec le temps d'exposition pour atteindre un plateau à l'équilibre. L'équilibration complète pour l'ion chlorure s'est produite pour les trois pH en 20 minutes approximativement, tandis que pour l'ion phosphate, elle s'est produite pour les trois pH en

40 minutes approximativement. Dans tous les cas, la récupération de l'ion chlorure s'est faite à presque 100 %, soit 95 ± 4 %, confirmant ainsi que le chlorure n'interagit pas avec le gel. Par contre, celle de l'ion phosphate s'est établie quant à elle à 88 ± 4 %, révélant ainsi encore une fois l'interaction entre le phosphate et le gel. Rappelons que Krom et al. (1994) ont trouvé des récupérations semblables de Cl^- (104 ± 4 %) et de PO_4 (89 ± 3 %) pour des gels de polyacrylamide après 24 heures d'exposition. Les concentrations mesurées peuvent être comparées avec celles prédites par l'équation (4.4). Pour le chlorure, une valeur de D de $18,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ajuste bien les points expérimentaux à pH 4, 7 et 10 (figure 4.12b). Pour le phosphate, des valeurs de D de $5,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (pH 4), $5,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (pH 7) et $4,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (pH 10) permettent un bon ajustement des données (en utilisant comme valeurs de concentration 88 % de celles calculées par modélisation); pour des raisons de clarté, seule la courbe obtenue à pH 4 est représentée à la figure 4.12a.

4.4.4 Comparaison des valeurs de D mesurées dans les gels de polyacrylamide et dans l'eau

Les valeurs des coefficients de diffusion mesurées dans les gels (tableau 4.2) peuvent être comparées avec celles rapportées dans la littérature pour la diffusion dans l'eau [Li et Gregory, 1974]. Cette comparaison doit s'effectuer pour une même température, étant donné que les coefficients de diffusion varient avec la température. La dépendance du coefficient de diffusion avec la température est liée à la viscosité de l'eau, η , et la température absolue T par l'équation de Stoke-Einstein [Li et Gregory, 1974; Poisson et Papaud, 1983]:

$$(D\eta / T)_{T1} = (D\eta / T)_{T2} \quad (4.5)$$

Comme la dépendance de la viscosité de l'eau sur la température est aussi bien établie, le coefficient de diffusion des ions dans l'eau à différentes températures peut être calculé par l'équation suivante [Zhang et Davison, 1995]:

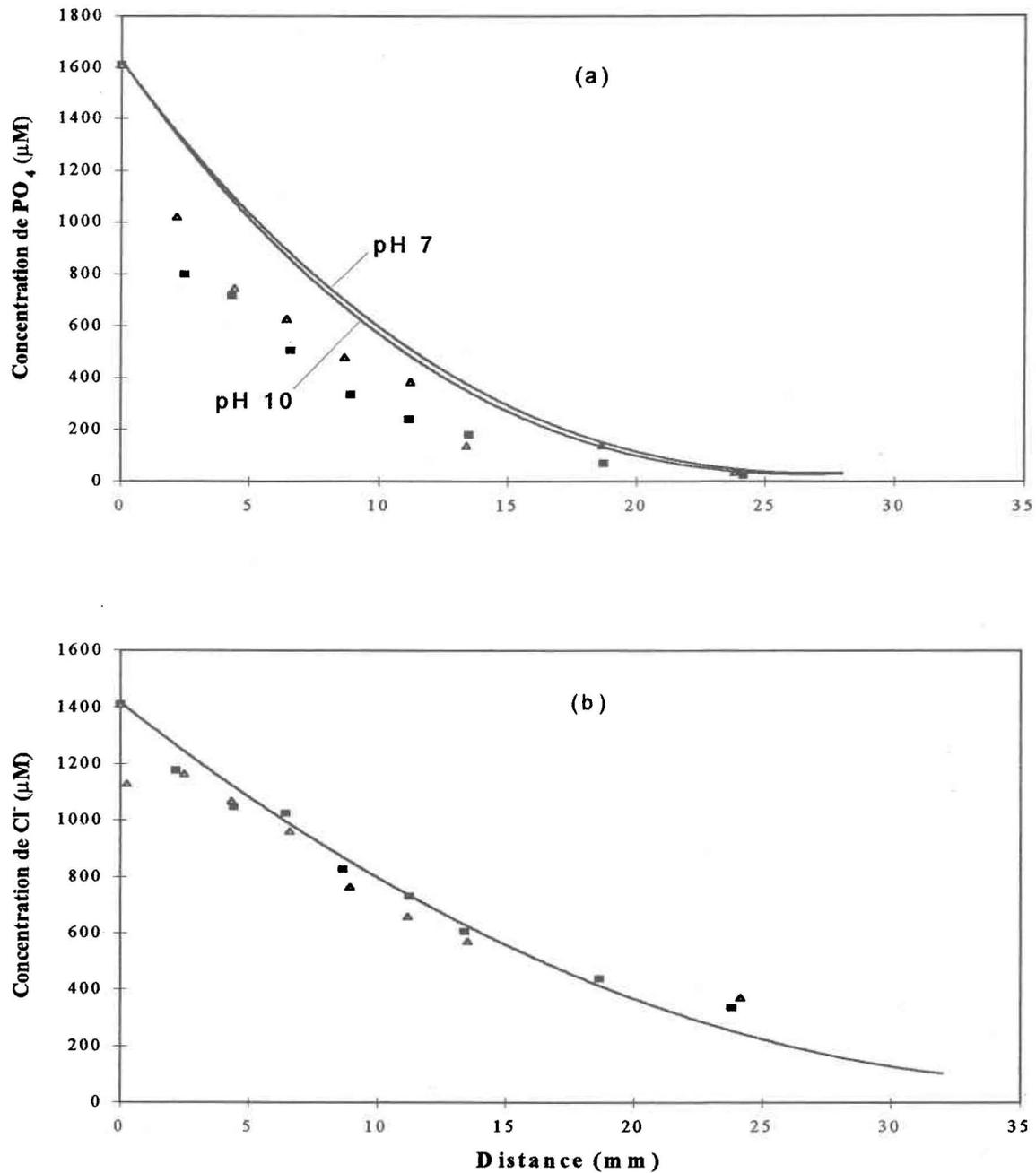


Figure 4.11: Concentration de (a) PO_4 et de (b) Cl^- dans une bande de gel de polyacrylamide suspendue au-dessus d'une solution de PO_4 et de Cl^- en fonction de la distance de la solution. Les symboles représentent les mesures expérimentales à pH 7 (■) et 10 (▲) alors que les courbes sont obtenues avec l'équation (4.4) en utilisant les valeurs de D pour la diffusion dans l'eau.

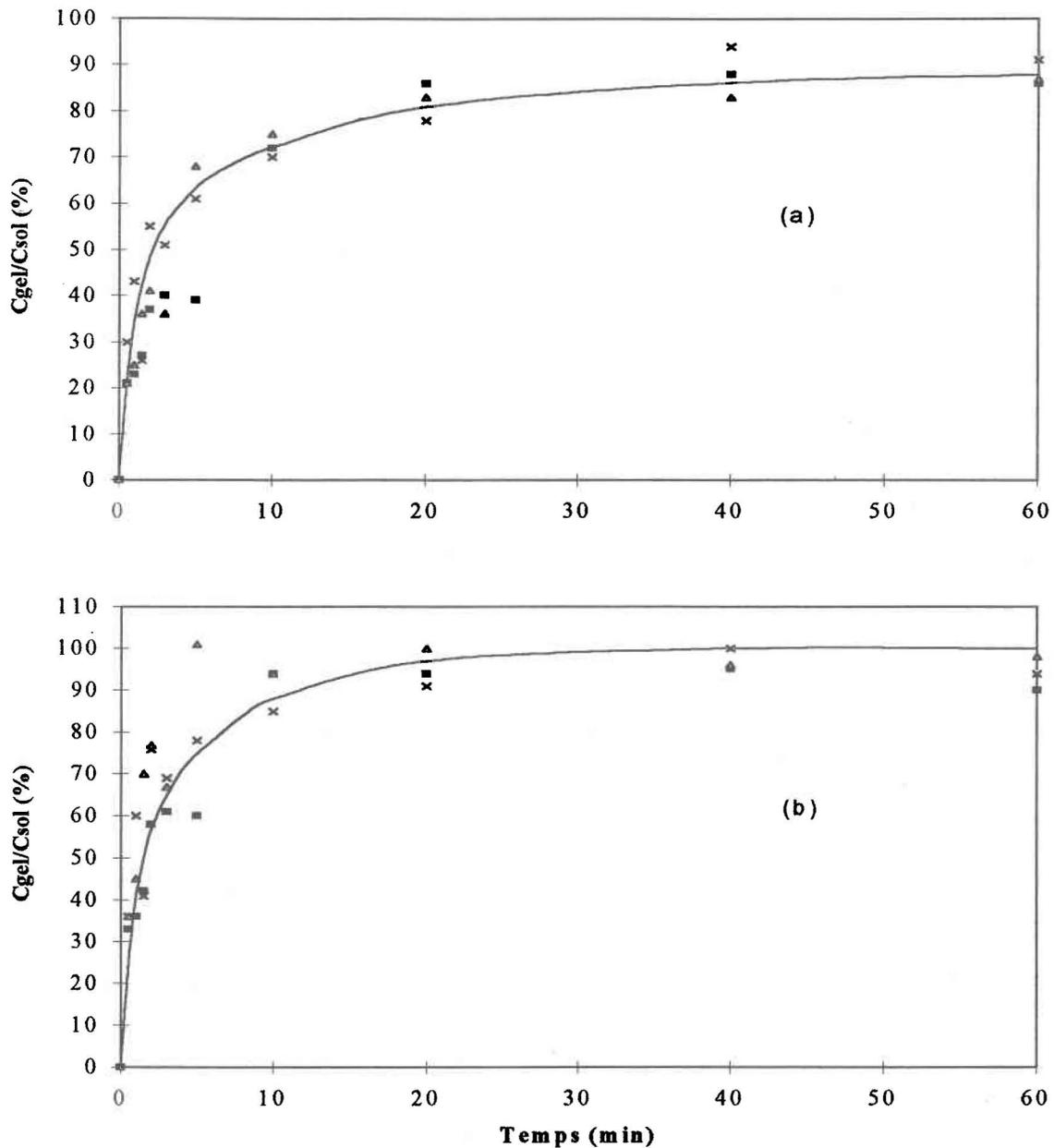


Figure 4.12: Exposition à différents temps d'un gel de polyacrylamide à une solution de PO₄ et de Cl⁻. Pourcentages de (a) PO₄ et de (b) Cl⁻ trouvés dans le gel par rapport aux concentrations présentes en solution aux pH suivants: 4, 7 et 10. Les symboles représentent les mesures expérimentales à pH 4 (x), 7 (■) et 10 (▲); les courbes sont obtenues avec l'équation (4.4) en utilisant des valeurs de D de $18,7 \times 10^{-6}$ cm²/sec pour le Cl⁻ et de $5,5 \times 10^{-6}$ cm²/sec pour le PO₄ à pH 4.

$$\log D_T = ((1,37023 (T-25) + 8,36 \times 10^{-4} (T-25)^2) / 109 + T) + \log (D_{25} (273 + T) / 298) \quad (4.6)$$

où D_T est le coefficient de diffusion de l'ion à la température désirée, D_{25} est le coefficient de diffusion de l'ion à 25 °C et T est la température en °C. Cette équation a été utilisée pour calculer, à 22 °C, les coefficients de diffusion de Cl^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} obtenus de Li et Gregory (1974) à 25 °C. Ces valeurs sont données au tableau 4.3. Les valeurs de coefficients de diffusion dont on dispose dans la littérature sont pour des espèces chimiques (par exemple Cl^- , H_2PO_4^- , etc.). Par contre, dans nos solutions de phosphates à différents pH, on a des mélanges d'espèces. Des coefficients de diffusion composites, D_c , qui tiennent compte de la distribution des différentes espèces chimiques du PO_4 , ont été calculés pour les solutions de PO_4 aux différents pH. Ces calculs de D_c ont été effectués avec les valeurs de D données au tableau 4.3 et les constantes d'acidité de l'acide phosphorique rapportées par Greenwood et Earnshaw (1984).

Une comparaison des valeurs des coefficients de diffusion dans l'eau (tableau 4.3) avec celles mesurées dans les gels de polyacrylamide (tableau 4.2) montre clairement (voir aussi les figures 4.11 et 4.12):

- que, pour le chlorure, les valeurs sont très semblables à toutes les valeurs de pH, comme il était attendu;
- que, pour les phosphates, les valeurs sont plus faibles dans le gel que dans l'eau, à toutes les valeurs de pH.

Kobayashi (1996) a aussi trouvé un coefficient de diffusion pour le phosphate plus bas dans le gel de polyacrylamide que dans l'eau. En fait, il a trouvé une valeur de $4,99 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à 19 °C et à pH=4.9. En se servant de l'équation (4.6), un coefficient de diffusion de $5,43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à 22 °C a pu être calculé. Cette valeur est très semblable à celles trouvées dans ce travail (tableau 4.2).

Si les résultats recueillis ne concordent pas avec la courbe théorique comme dans le cas du phosphate (figure 4.11a), ceci implique que la diffusion des ions PO_4 n'est effectivement pas la même que dans l'eau comme il est constaté. Les courbes de PO_4 obtenues par

modélisation à pH 7 et 10 ont la même forme que celles obtenues expérimentalement, excepté qu'elles sont plus élevées révélant un coefficient de diffusion plus grand dans l'eau que dans le gel. Comme l'expérience a été menée à trois pH différents 4, 7 et 10, il existe certaines différences entre les courbes de PO_4 en raison des coefficients de diffusion des différentes espèces du PO_4 . Les courbes à pH 4 pour le chlorure et le phosphate n'ont pas été présentées en raison de problèmes techniques survenus lors de l'expérience. Normalement à pH 4, l'espèce prédominante est H_2PO_4^- , tandis qu'à pH 7, deux espèces sont en présence à environ 50 % chacune soient H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} et à pH 10, l'espèce prédominante est HPO_4^{2-} . Le coefficient de diffusion diminue avec le pH (H_2PO_4^- ($\text{pK}_1 = 2,15$) > HPO_4^{2-} ($\text{pK}_2 = 7,20$) > PO_4^{3-} ($\text{pK}_3 = 12,37$), tableau 4.3) [Greenwood et Earnshaw, 1984], ce qui explique la diffusion un peu plus lente des ions phosphate à pH 10 à travers le gel comparativement à pH 7 où deux espèces sont présentes. La courbe modélisée de Cl⁻ quant à elle est identique à celles obtenues à pH 7 et 10 (figure 4.11b). Contrairement au phosphate, le pH n'a aucun effet sur le chlorure comme le démontre la similarité des courbes obtenues à pH 7 et 10.

Tableau 4.2: Valeurs du coefficient de diffusion D du PO_4 et du Cl⁻ mesuré à 22 °C dans des gels de polyacrylamide selon trois méthodes à différents pH.

Anion	pH	Méthode 1 ^a 10 ⁻⁶ cm ² /sec	Méthode 2 ^b 10 ⁻⁶ cm ² /sec	Méthode 3 ^c 10 ⁻⁶ cm ² /sec
Phosphate	4	-	-	5,5
	4,3	5,7 et 5,0	-	-
	7	-	3,8	5,2
	10	-	3,2	4,6
Chlorure	4	-	-	18,7
	4,3	-	-	-
	7	-	18,4	18,7
	10	-	18,4	18,7

a: Méthode 1: section 4.4.1;

b: Méthode 2: section 4.4.2;

c: Méthode 3: section 4.4.3.

Tableau 4.3: Valeurs des coefficients de diffusion D du PO₄ et du Cl⁻ et D_c des solutions de phosphates dans l'eau à 22 °C.

Espèces	D ou D _c (10 ⁻⁶ cm ² /sec)
Cl ⁻	18,70
H ₂ PO ₄ ⁻	7,79
HPO ₄ ²⁻	6,76
PO ₄ ³⁻	5,64
solution de phosphates à pH 4	7,79
solution de phosphates à pH 4,3	7,79
solution de phosphates à pH 7	7,27
solution de phosphates à pH 10	6,76

4.5 Effet de la force ionique

L'effet de la force ionique sur l'accumulation de PO₄ dans un échantillonneur DGT a été mesuré à partir d'une solution de 3,23x10⁻⁶ M de PO₄ à pH 4,3 ± 0,1 (section 3.6.3). Le type de piège utilisé était un filtre (Whatman no.41) imprégné d'oxyhydroxydes de fer. La figure 4.13 montre que la force ionique n'affecte pas l'accumulation de PO₄ pour des concentrations de NaNO₃ variant entre 10 nM et 0,1 M. Un test de Student montre que la pente des mesures observées n'était pas différente de 0 avec un degré de confiance de 95 %. D'après Zhang et Davison (1995), l'accumulation de Cd par la méthode DGT est aussi indépendante de la force ionique pour des concentrations de NaNO₃ variant entre 10 nM et 1 M.

4.6 Mesure de la capacité en PO_4 d'un échantillonneur

DGT

La technique DGT a le potentiel d'être utilisée pour un déploiement à long terme (semaines ou mois), soit pour obtenir une concentration mesurable soit pour intégrer dans le temps. La capacité du piège d'oxyhydroxydes de fer pour adsorber le PO_4 peut être alors un facteur limitant. La capacité a été mesurée pour un gel de polyacrylamide dans lequel des particules d'oxyhydroxydes de fer préformées ont été incorporées. Les échantillonneurs DGT (contenant le piège: gel de polyacrylamide + oxyhydroxydes de fer) ont été plongés pendant 6 heures dans des solutions de PO_4 variant entre 10^{-2} M et 10^{-7} M (section 3.6.2). La figure 4.14 montre que la masse maximale de PO_4 accumulée est d'environ 18 μg . Comme la surface de l'échantillonneur DGT en contact avec la solution externe était de 3,14 cm^2 , une valeur de 60 nmole de PO_4 accumulé par cm^2 . Si cette valeur est divisée par la quantité d'oxyhydroxydes de fer moyenne dans le piège ($2,79 \times 10^{-7}$ mole/ cm^2 ; section 3.6.2), un rapport molaire $\text{PO}_4:\text{Fe}$ de 0,22 est obtenu. Cette valeur est très semblable à la concentration de sites d'adsorption (0,2 mole sites/mole Fe) proposée par Dzombak et Morel (1990) pour la ferrihydrite. La relation linéaire entre la masse mesurée dans le piège et la concentration en solution montre que le principe DGT est indépendant de l'adsorption du PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer tant que la saturation n'a pas été atteinte [Zhang et Davison, 1995].

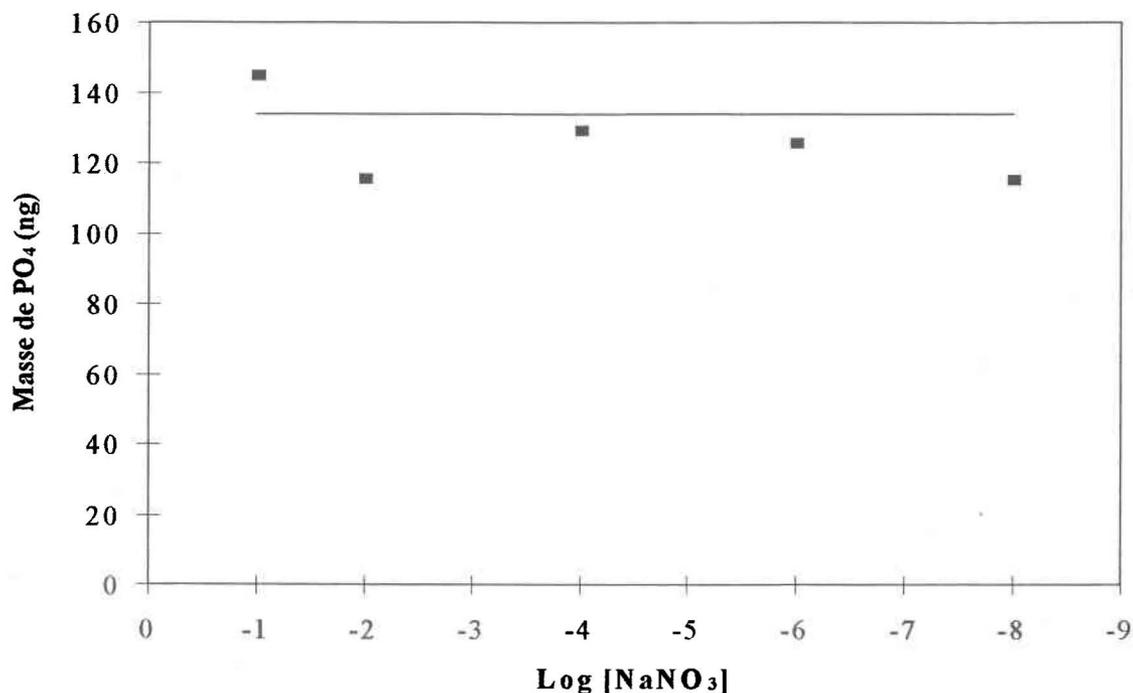


Figure 4.13: Effet de la force ionique sur l'accumulation de PO₄ dans un échantillonneur DGT de type 2 (piston) avec comme piège un filtre (Whatman no.41) imprégné d'oxyhydroxydes de fer exposé à une solution de 3,23 μM de PO₄ à pH 4,3 ± 0,1. Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 3,14 \text{ cm}^2$ et $\Delta g = 1,35 \text{ mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

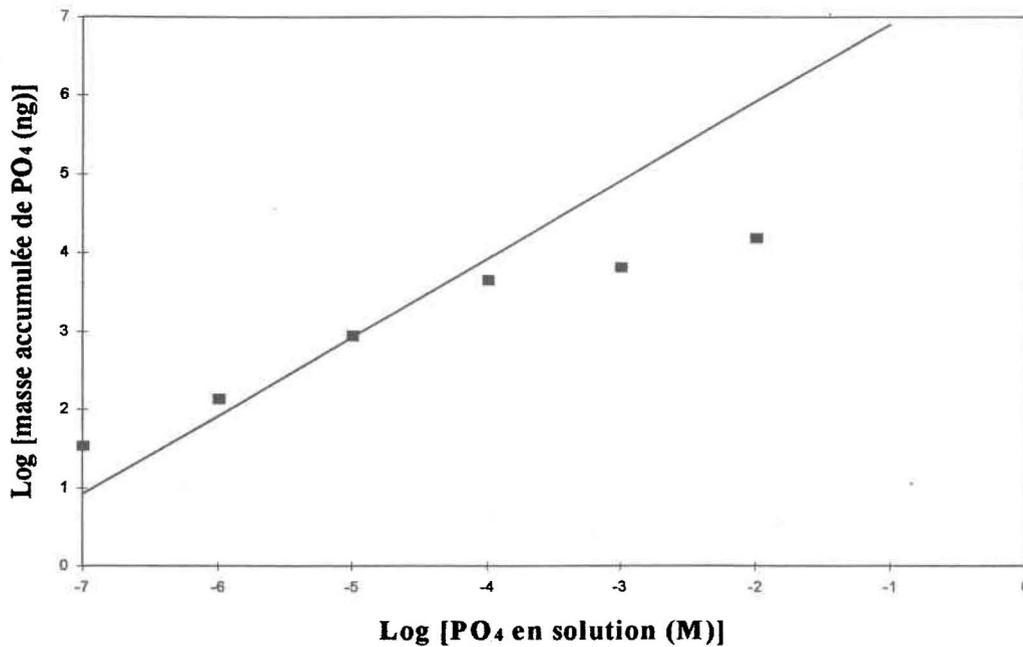


Figure 4.14: Masse de PO₄ accumulée par des oxyhydroxydes de fer préformés incorporés dans un gel de polyacrylamide de 300 μm d'épaisseur dans un échantillonneur DGT en fonction de la concentration de la solution d'exposition. Temps d'exposition des échantillonneurs: 6 heures. Les symboles (■) représentent les mesures alors que la droite représente la valeur de la masse attendue, calculée avec l'équation (2.5), pour $s = 3,14 \text{ cm}^2$ et $\Delta g = 1,35 \text{ mm}$, si on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

4.7 Estimation de la concentration de PO₄ mesurable

Certaines performances qui peuvent être envisagées avec le système DGT étudié (piège formé de particules d'oxyhydroxydes de fer préformées et incluses dans un gel mince de polyacrylamide) sont décrites ci-dessous. Pour tous les calculs, on suppose que $D = 5,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ et $s = 3,14 \text{ cm}^2$.

4.7.1 Concentration de PO₄ minimale mesurable

Si on suppose que la limite de détection (C_L) de la méthode colorimétrique de mesure de PO₄ est $3,23 \times 10^{-8}$ M et qu'on a besoin d'un volume V de 1,5 mL pour la récupération du PO₄, on aura besoin d'accumuler dans le piège une masse M de PO₄ de:

$$M = C_L \times V = 4,84 \times 10^{-11} \text{ mole} \quad (4.7)$$

Sur cette base, on peut évaluer la concentration de PO₄ minimale, $[PO_4]_{\min}$, qu'on peut mesurer en milieu aquatique en fonction du temps d'exposition de l'échantillonneur DGT. On se sert de l'équation (2.5):

$$[PO_4]_{\min} = (M \cdot \Delta g / D \cdot s) / t \quad (4.8)$$

La figure 4.15 montre $[PO_4]_{\min}$ en fonction du temps d'exposition pour des gels diffusifs de 1 mm et 400 μ m d'épaisseur. Cette figure montre que des concentrations faibles de PO₄ peuvent être mesurées. Par exemple, pour $\Delta g = 400 \mu$ m et $t = 24$ heures, on voit que $[PO_4]_{\min}$ est $8,94 \times 10^{-10}$ M.

4.7.2 Facteurs de concentration

On peut aussi calculer les facteurs de concentration (F_c) qu'on peut espérer pour différents temps d'exposition. L'équation (2.5) peut s'écrire:

$$F_c = M / V \cdot C_b = (D \cdot s / V \cdot \Delta g) \cdot t \quad (4.9)$$

La figure 4.16 montre les facteurs de concentration en fonction du temps d'exposition de l'échantillonneur DGT pour des valeurs de Δg de 1 mm et de 400 μ m. Typiquement, des facteurs de concentration de 10 pour 24 heures d'exposition, de 67 pour 1 semaine et de 289 pour 1 mois peuvent être obtenus avec un gel diffusif de polyacrylamide de 1 mm. Par ailleurs, des facteurs de concentration de 24 pour 24 heures d'exposition, de 169 pour 1 semaine et de 722 pour 1 mois peuvent être obtenus avec un gel diffusif de polyacrylamide de 400 μ m.

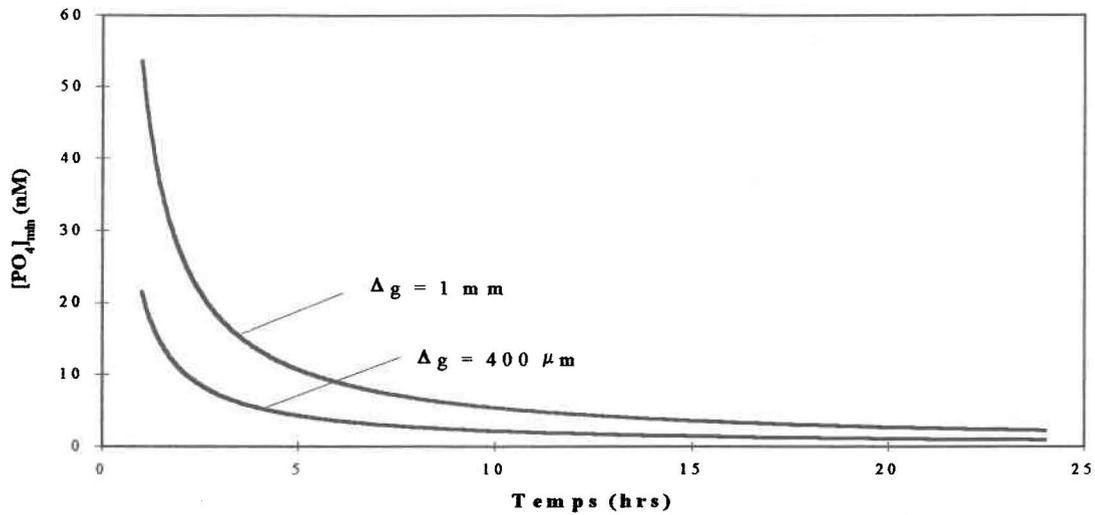


Figure 4.15: Concentration de PO₄ minimale ([PO₄]_{min}) en fonction du temps d'exposition de l'échantillonneur DGT pour deux épaisseurs de gel diffusif de polyacrylamide: 400 μm et 1 mm. Les valeurs de concentration minimale ont été calculées à partir des équations (4.7) et (4.8) avec les paramètres suivants: $C_{\text{gel}} = 3,23 \times 10^{-8}$ M en PO₄, $D = 5,32 \times 10^{-6}$ cm²/sec, $s = 3,14$ cm² et $V = 1,5$ mL.

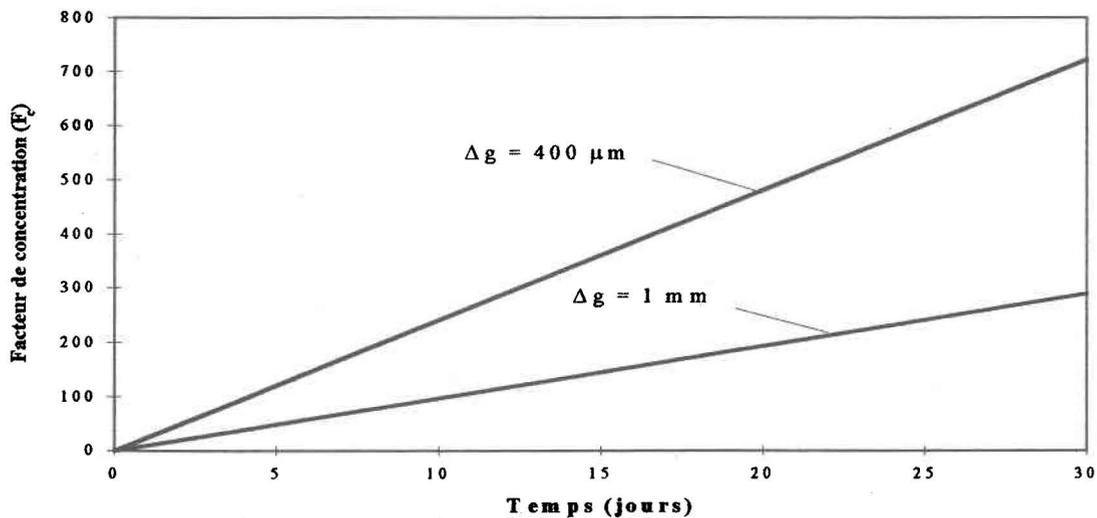
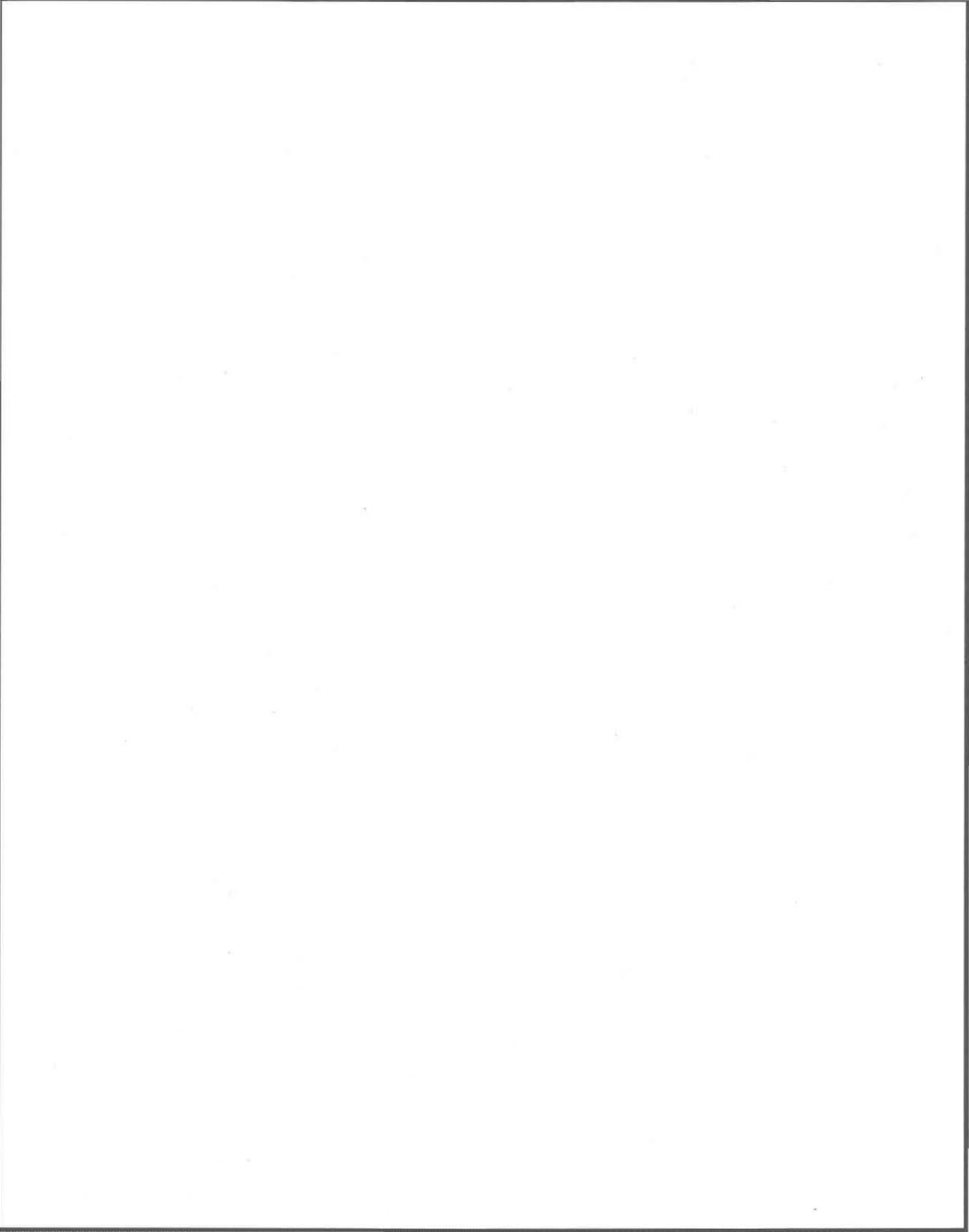


Figure 4.16: Facteur de concentration du PO₄ (F_c) en fonction du temps d'exposition de l'échantillonneur DGT pour deux épaisseurs de gel diffusif de polyacrylamide: 400 μm et 1 mm. Le facteur de concentration a été calculé à partir de l'équation (4.9) avec les paramètres suivants: $C_{\text{gel}} = 3,23 \times 10^{-8}$ M en PO₄, $D = 5,32 \times 10^{-6}$ cm²/sec, $s = 3,14$ cm² et $V = 1,5$ mL.



5 CONCLUSION

5.1 Méthode retenue

La technique DGT semble prometteuse pour mesurer *in situ* des concentrations très faibles de phosphates. Simplement en contrôlant le transport de masse vers l'agent capteur, dans ce cas-ci les oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite), il est possible de quantifier le phosphate accumulé en terme de concentration dans la solution externe. L'équation de la première loi de Fick qui prédit que la masse accumulée de phosphates par unité d'aire est proportionnelle au temps de déploiement de l'échantillonneur DGT a été vérifiée dans le cas où l'échantillonneur DGT avait comme piège des particules d'oxyhydroxydes de fer préformées incorporées dans un gel de polyacrylamide. Dans tous les autres cas, la matrice (gels ou filtres de papier) contenant les oxyhydroxydes de fer semblait interagir avec ces derniers, les rendant ainsi moins actifs pour adsorber les phosphates comparativement à lorsqu'ils sont libres en suspension. La cinétique d'adsorption du PO_4 sur des filtres de papier imprégnés d'oxyhydroxydes de fer a aussi été étudiée pour tenter d'expliquer l'adsorption plus faible du PO_4 sur les filtres que celle prévue par la loi de Fick. On a trouvé que la cinétique de premier ordre obtenue avec une constante de vitesse moyenne k de $1,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($96 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) était plus lente que si les oxyhydroxydes de fer se trouvaient seuls en solution. L'utilisation d'un gel d'agarose comme piège pour les oxyhydroxydes de fer a aussi été rejetée en raison de la fragilité du gel et des difficultés engendrées lors de sa fabrication comparativement au gel de polyacrylamide. La mesure de PO_4 effectuée par un échantillonneur DGT s'est avérée être indépendante de la force ionique (0,1 M à 10 nM en NaNO_3), ce qui avait déjà été observé pour des métaux traces [Zhang et Davison, 1995]. La capacité d'un échantillonneur DGT pour adsorber le PO_4 a été vérifiée pour un piège constitué d'un gel de polyacrylamide dans lequel des particules d'oxyhydroxydes de fer préformées ont été incorporées. On a trouvé une capacité de 0,22 mole de PO_4 par mole de Fe, ce qui est très semblable à la concentration de sites d'adsorption de la ferrihydrite [0,2 mole sites/mole Fe; Dzombak et Morel, 1990].

5.2 Conditions requises pour appliquer la technique DGT

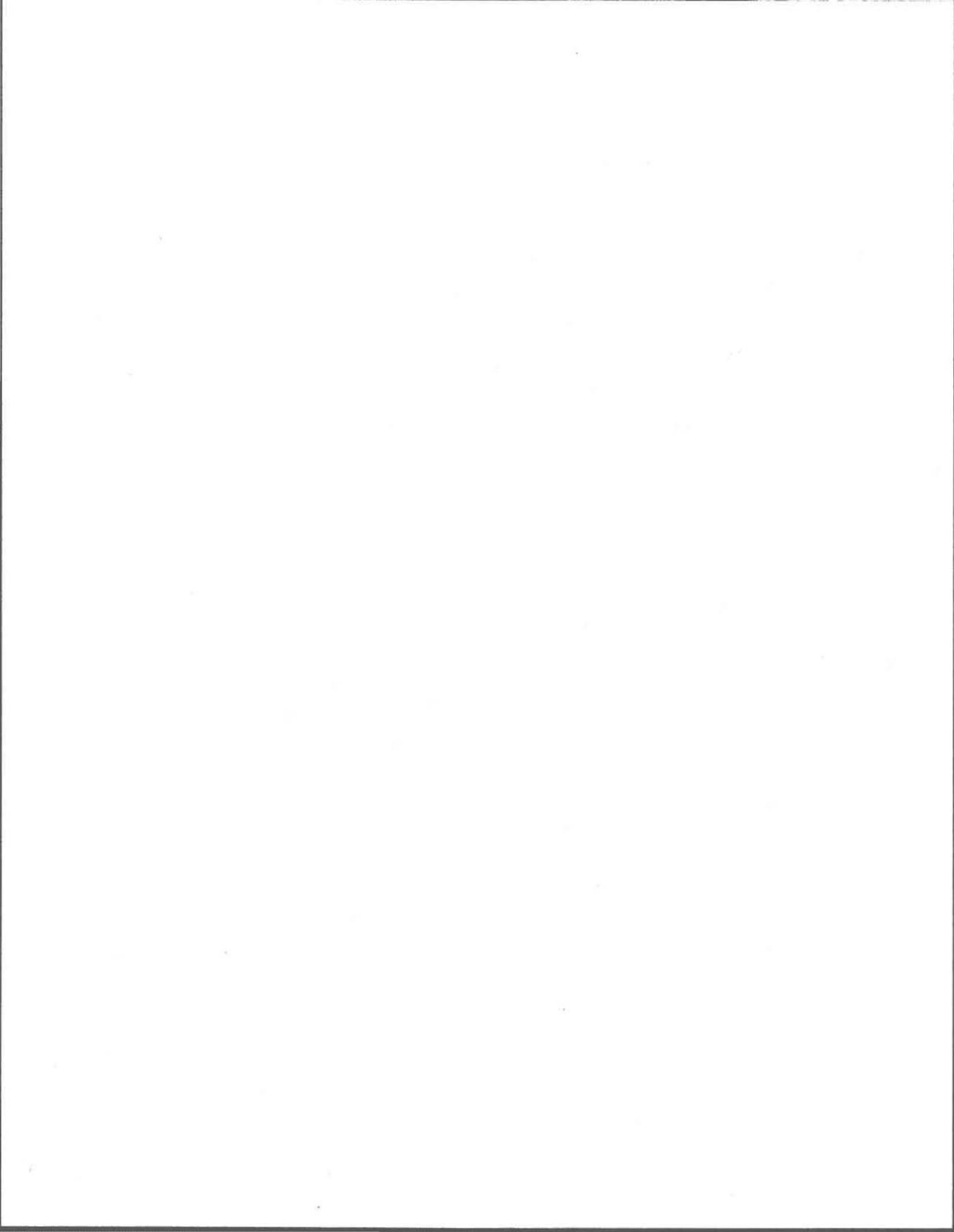
Comme les ions phosphate sont préconcentrés *in situ* dans le piège d'oxyhydroxydes de fer, les problèmes de contamination associés à l'échantillonnage et à la manipulation sont grandement réduits, l'analyse finale est moins exigeante et une très faible limite de détection est possible. Par contre, pour obtenir une bonne évaluation de la concentration d'une solution étudiée, il faut connaître tous les paramètres suivants avec le plus d'exactitude possible: l'épaisseur du gel diffusif, la température de la solution, le pH, le coefficient de diffusion de l'espèce prédominante qui est grandement relié à la température et au pH pour le phosphate, la surface de contact avec la solution (fenêtre) et le temps exact d'accumulation du PO_4 . Il faut aussi un large excès d'oxyhydroxydes de fer par rapport aux phosphates pour éviter de saturer les sites d'adsorption. De plus, la contamination est un point très important à surveiller tout au cours des manipulations de l'échantillonneur DGT. Il faut toujours porter des gants sans poudre lors de la manipulation, utiliser des contenants très propres de Teflon de préférence, très bien rincer le montage avec de l'eau ultrapure et utiliser les réactifs les plus purs possible pour éviter de contaminer le piège d'oxyhydroxydes de fer. Les phosphates étant quantifiés par leur cinétique d'adsorption, les temps de déploiement d'un échantillonneur DGT peuvent varier de 1 heure (minimum en raison du temps d'équilibration requis pour le gel diffusif) à plusieurs mois.

5.3 Coefficient de diffusion et interaction du phosphate

Trois façons de déterminer le coefficient de diffusion du PO_4 dans le gel de polyacrylamide (à partir des courbes de masse vs temps d'exposition, de la diffusion du PO_4 dans un gel suspendu et du temps d'équilibration d'un gel) ont permis de montrer qu'il est inférieur à celui trouvé dans l'eau ($7,79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ à $22 \text{ }^\circ\text{C}$) [Li et Gregory, 1974] indiquant une interaction (peut-être un empêchement stérique) entre le phosphate et le gel. La concentration de PO_4 contenu dans le gel de polyacrylamide est de $88 \pm 4 \%$ de celle dans l'eau, alors que celle de l'ion chlorure est d'environ 100% ($95 \pm 4 \%$).

5.4 Recommandations

Comme l'échantillonneur DGT répondant le mieux à la loi de Fick est celui avec le piège où des particules d'oxyhydroxydes de fer préformées sont incorporées dans un gel de polyacrylamide, il faudra poursuivre les recherches avec cet échantillonneur afin d'optimiser les conditions de mesure. Il faudra vérifier les effets de la température et du pH sur la calibration, étudier la sélectivité des orthophosphates dans des solutions bien définies, contenant différents composés de P (phosphates organiques, polyphosphates, colloïdes) et bien sûr essayer cette nouvelle méthode sur le terrain en conditions réelles. En effet, il serait primordial de vérifier si les polyphosphates et les phosphates organiques diffusent dans le gel et s'adsorbent ainsi sur les oxyhydroxydes de fer. Si oui, la concentration d'orthophosphates pourrait être surestimée en raison de l'hydrolyse des polyphosphates et des phosphates organiques. Il serait important d'étudier sur le terrain, dans divers types de milieux (épilimnion, hypolimnion, etc.), la masse de PO_4 accumulée en fonction de l'épaisseur du gel diffusif. Cette information permettra de déterminer l'épaisseur optimale de gel diffusif à utiliser pour obtenir un facteur de concentration maximal. Il sera aussi important de comparer les résultats obtenus par la technique DGT avec ceux obtenus par d'autres méthodes. Cette méthode DGT étant développée pour être employée dans la colonne d'eau, pourra aussi être utilisée ultérieurement pour mesurer les échanges de PO_4 se produisant près de l'interface eau-sédiment. Une telle approche a été développée pour les métaux traces et permet d'obtenir une résolution verticale de l'ordre du mm [Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995; Zhang et al., 1995].



BIBLIOGRAPHIE

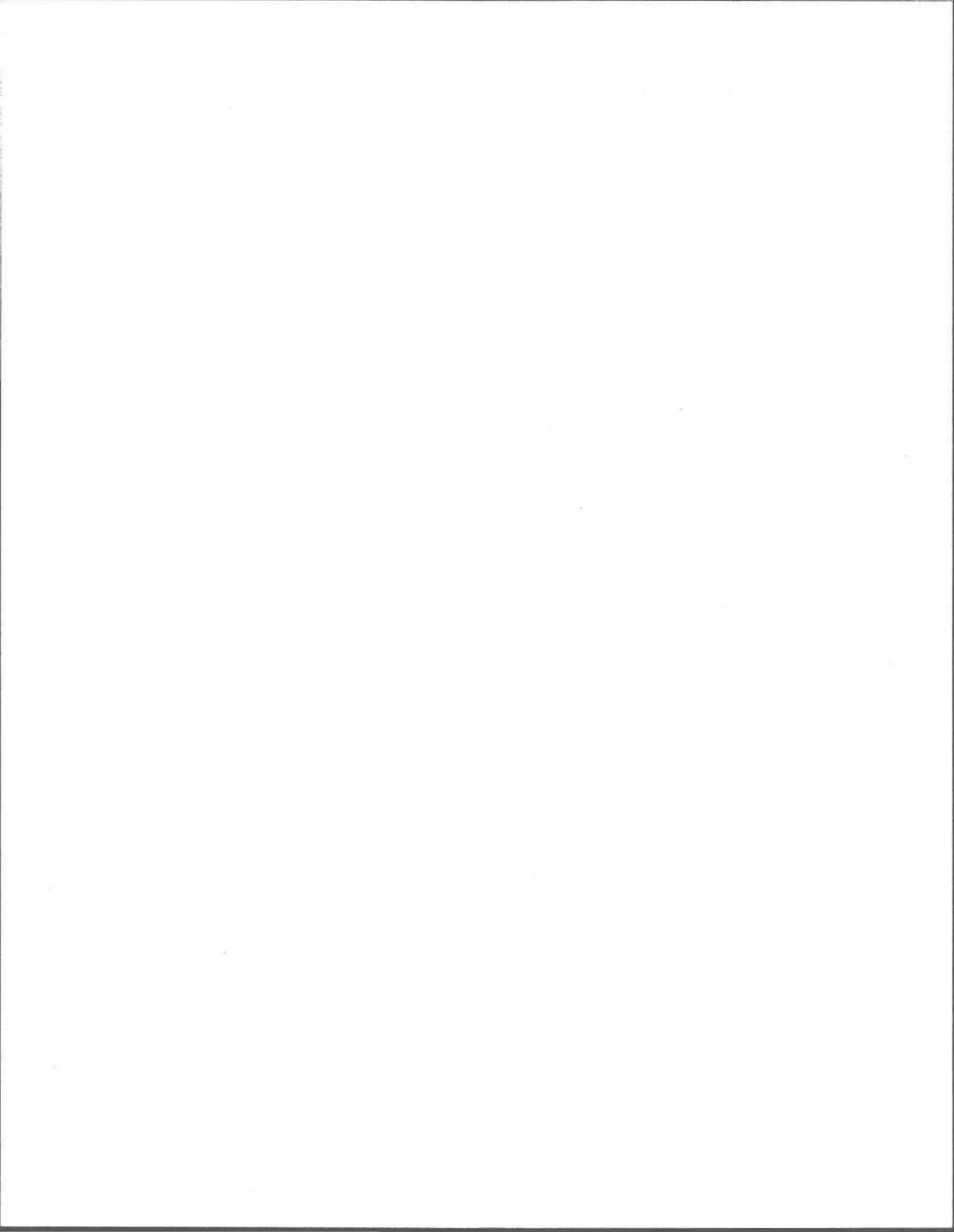
- Ahlers, W. W., M. R. Reid, J. P. Kim et K. A. Hunter (1990). Contamination-free sample collection and handling protocols for trace elements in natural fresh waters. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.*, 41: 713-720.
- American Public Health Association (APHA)-American Water Works Association (AWWA)-Water Pollution Control Federation (WPCF) (1985). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 16^e édition, Washington DC.
- Andrews, A. T. (1986). *Electrophoresis: theory, technique, and biochemical and clinical applications*. Oxford (Angleterre), Oxford science.
- Arnott, S., A. Fulmer, W. E. Scott, I. C. M. Dea, R. Moorhouse et D. A. Rees (1974). The agarose double helix and its fonction in agarose gel structure. *J. Mol. Biol.*, 90: 269-284.
- Balcom, B. J., A. E. Fischer, T. A. Carpenter et L.D. Hall (1993). Diffusion in aqueous gels. Mutual diffusion coefficients measured by one-dimensional nuclear magnetic resonance imaging. *J. Am. Chem. Soc.*, 115: 3300-3305.
- Baldwin, D. R., J. K. Beattie et D. R. Jones (1996). Hydrolysis of an organic phosphorus compound by iron-oxide impregnated filter papers. *Wat. Res.*, 30(5): 1123-1126.
- Barrow, G. M. (1979). *Physical chemistry: fourth edition*. Montréal, McGraw-Hill, 832 p.
- Bruland, K. W., K. H. Coale et L. Mart (1985). Analysis of seawater for dissolved cadmium, copper and lead: An intercomparison of voltammetric and atomic absorption methods. *Mar. Chem.*, 17: 285-300.
- Caraco, N. F., J. J. Cole et G. E. Likens (1990). A comparison of phosphorus immobilization in sediments of freshwater and coastal marine systems. *Biogeochemistry*, 9: 277-290.
- Chramback, A. (1985). *The practice of quantitative gel electrophoresis*. Weinheim, VCH.
- Côté, I. (1996). *Adsorption du phosphate sur des oxyhydroxydes de fer*. Mémoire de maîtrise, Sainte-Foy (Québec), INRS-Eau, Université du Québec, 77 p.
- Davis, J. A. (1977). *The structure of the oxide / aqueous electrolyte interface*. Thèse de doctorat, Stanford (Californie), Université de Stanford.
- Davison, W., G. W. Grime, J. A. W. Morgan et K. Clarke (1991). Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature*, 352: 323-325.

- Davison, W. et H. Zhang (1994). *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367: 545-548.
- Davison, W., H. Zhang et G. Grime (1994). Performance characteristics of gel probes used for measuring the chemistry of pore waters. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1623-1632.
- Davison, W. et N. Torkington (1994). *High resolution phosphate measurements in pore waters*. Lancaster (Royaume-Uni), IEBS Lancaster University.
- Dzombak, D. A. et F. M. M. Morel (1990). *Surface complexation modeling: hydrous ferrous oxide*. New-York, Wiley-Interscience.
- Fernandez, J. A., F. X. Niell et J. Lucena (1985). A rapid and sensitive automated determination of phosphate in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 30(1): 227-230.
- Fortin, D., G. G. Leppard et A. Tessier (1993). Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 4391-4404.
- Greenwood, N. N. et A. Earnshaw (1984). *Chemistry of the elements*. Toronto, Pergamon press, 1542 p.
- Hashimoto, S., K. Fujiwara et K. Fuwa (1987). Determination of phosphorus in natural water using hydride generation and gas chromatography. *Limnol. Oceanogr.*, 32(3): 729-735.
- Hutchinson, G. E. (1957). *A treatise on limnology*. John Wiley and Sons. (Geography, physics and chemistry, vol. I).
- Kobayashi, T. (1996). *In-situ measurement of nutrient elements in water, sediment and soil with the DGT technique*. Lancaster (Royaume-Uni), IEBS Lancaster University.
- Koroleff, F. I. (1983). Dans K. Grasshoff, M. Ehrhardt et K. Kremling (Eds), *Methods of seawater analysis*, Verlag-Chemie, Weinheim, 2^e édition, p. 125.
- Krom, M., P. Davison, H. Zhang et W. Davison (1994). High-resolution pore-water sampling with a gel sampler. *Limnol. Oceanogr.*, 39(8): 1967-1972.
- Lei, W., K. Fujiwara et K. Fuwa (1983). Determination of phosphorus in natural waters by long-capillary-cell absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 55: 951-955.
- Levine, S. N. (1975). *A preliminary investigation of orthophosphate concentration and the uptake of orthophosphate by seston in two Canadian Shield lakes*. Thèse de doctorat, Winnipeg (Manitoba), Université du Manitoba, 151 p.
- Levine, S. N. et D. W. Schindler (1980). Radiochemical analysis of orthophosphate concentrations and seasonal changes in the flux of orthophosphate to seston in two Canadian Shield lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37: 479-487.

- Li, Y. H. et S. Gregory (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 703-714.
- Lin, T. H., S. B. Ho et K. H. Houg (1991). The use of iron oxide-impregnated filter paper for the extraction of available phosphorus from Taiwan soils. *Plant Soil*, 133: 219-226.
- Mennicken, S. (1994). *Progress report on the measurement of PO_4 bound to $Fe(OH)_3$* . Lancaster (Royaume-Uni), IEBS Lancaster University.
- Menon, R. G., S. H. Chien et L. L. Hammond (1989a). Modified techniques for preparing paper strips for the new P_i soil test for phosphorus. *Fert. Res.*, 19: 85-91.
- Menon, R. G., L. L. Hammond et H. A. Sissingh (1989b). Determination of plant-available phosphorus by the iron hydroxide-impregnated filter paper (P_i) soil test. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52: 110-115.
- Menon, R. G., S. H. Chien, L. L. Hammond et B. R. Arora (1990). Sorption of phosphorus by the iron oxide-impregnated filter paper (P_i soil test) embedded in soils. *Plant soil*, 126: 287-294.
- Morel, F. M. M. et J. Hering (1993). *Principle and applications of aquatic chemistry*. Wiley.
- Murphy, J. et J. P. Riley (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31-36.
- Ogston, A. G., B. N. Preston et J. D. Wells (1973). On the transport of compact particles through solutions of chain-polymers. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 333: 297-316.
- Ormada-González, F. I. et P. J. Statham (1991). Determination of dissolved inorganic phosphorus in natural waters at nanomolar concentrations using a long capillary cell detector. *Anal. Chim. Acta*, 244: 63-70.
- Oviatt, C., P. Doering, B. Nowicki, L. Reed, J. Cole et J. Frithsen (1995). An ecosystem level experiment on nutrient limitation in temperate coastal marine environments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 116: 171-179.
- Papelis, C., K. F. Hayes et J. O. Leckie (1988). *Hydraql: A program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface*. Rapport technique no. 306, Stanford (Californie), Université de Stanford, 129 p.
- Poisson, A. et A. Papaud (1983). Diffusion coefficients of major ions in seawater. *Mar. Chem.*, 13: 265-280.
- Rancourt, L. et A. Tessier. Adsorption of As(V) on synthetic ferrihydrite and goethite: Determining consistent data sets for use in the SCM (communication personnelle).

- Rees, D. A. (1972). Shapely polysaccharides: the eighth colworth medal lecture. *Biochem. J.*, 126: 257-273.
- Rigler, F. H. (1966). Radiobiological analysis of inorganic phosphorus in lake water. *Verh. Int. Ver. Limnol.*, 16: 465-470.
- Robinson, J. S. et A. N. Sharpley (1994). Organic phosphorus effects on sink characteristics of iron-oxide-impregnated filter paper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58: 758-761.
- Schindler, D. W., D. R. S. Lean et E. J. Fee (1975). Nutrient cycling in freshwater ecosystems. Dans *Productivity of world ecosystems*, D. E. Reichle, J. F. Franklin et D. W. Goodall (eds), pp. 96-105. Proc. v. general assembly of the special committee for IBP, 31 août-1^{er} septembre 1972.
- Schindler, D.W. (1977). Evolution of phosphorus limitation in lakes. *Science*, 195: 260-262.
- Schwertmann, U. et R. M. Cornell (1991). *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, 137 p.
- Shang, C., J. W. B. Stewart et P. M. Huang (1992). pH effect on kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short-range ordered aluminum and iron precipitates. *Geoderma*, 53: 1-14.
- Sharpley, A. N. (1993). An innovative approach to estimate bioavailable phosphorus in agricultural runoff using iron oxide-impregnated paper. *J. Environ. Qual.*, 22: 597-601.
- Stanton, M. P. (1980). Errors in molybdenum blue methods for determining orthophosphate in freshwater. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37: 472-478.
- Stumm, W. et J. J. Morgan (1981). *Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. 2^e édition, Toronto, Wiley-Interscience, 583 p.
- Stumm, W. (1992). *Chemistry of the solid-water interface*. New-York, Wiley-Interscience.
- Syers, J. K., R. F. Harris et D. E. Armstrong (1973). Phosphate chemistry in lake sediments. *J. Environ. Qual.*, 2: 1-14.
- Taguchi, S., E. Ito-Oka, K. Masujama, I. Kasahara et K. Goto (1985). *Talanta*, 32: 391.
- Tercier, M.-L. et J. Buffle (1996). Antifouling membrane-covered voltammetric microsensor for *in-situ* measurements in natural waters. *Anal. Chem.*, 68(20): 3670-3678.
- Tessier, A., Y. Couillard, P. G. C. Campbell et J. C. Auclair (1993). Modeling Cd partitioning in oxic lake sediments and Cd concentrations in the freshwater bivalve *Anodonta grandis*. *Limnol. Oceanogr.*, 38(1): 1-17.

- Vallentyne, J. R. (1974). *The algal bowl: Lakes and man*. Ottawa, ministère de l'environnement, service des pêches et des sciences de la mer, 186 p.
- Van der Zee, S. E. A. T. M., L. G. J. Fokkink et W. H. Riemsdijk (1987). A new technique for assesment of reversibly adsorbed phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 599-604.
- Vollenweider, R.A. (1968). *The scientific basis of lakes and streams eutrophication, with particular reference to phosphorus and nitrogen as eutrophication factors*. Paris, Tech.rep. OECD (OCDE), DAS/CSI/68(27): 1-82.
- Vollenweider, R.A. (1975). Input-output models with special reference to the P loading concept in limnology. *Schweiz. Z. Hydrol.*, 37: 53-83.
- Zhang, H., W. Davison, S. Miller et W. Tych (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. Cosmochim. Acta*, 59(20): 4181-4192.
- Zhang, H. et W. Davison (1995). Performance characteristics of the technique of diffusion gradients in thin-films (DGT) for the *in situ* measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.*, 67(19): 3391-3400.



ANNEXES

A-1: Expérience d'adsorption du PO₄ sur des oxyhydroxydes de fer seuls

Tableau A1.1: Quantités de PO₄ et de Fe utilisées pour effectuer l'expérience d'adsorption du PO₄ sur des oxyhydroxydes de fer seuls. Les concentrations de PO₄ attendues à être adsorbées et mesurées pour chacune des expériences sont aussi mentionnées.

Exp	1	2	3	4	5
[Fe] _t (mole)	7,7x10 ⁻⁴				
[P] _t (mole)	1,71x10 ⁻⁶	8,53x10 ⁻⁶	1,71x10 ⁻⁵	2,56x10 ⁻⁵	3,41x10 ⁻⁵
[Fe] _t /[P] _t	450	90	45	30	23
FeCl ₂ .4H ₂ O (g)	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153
PO ₄ 100 ppm (mL) ^a	0,53	2,70	5,56	8,55	11,72
[PO ₄] attendue (μM)	0,17	0,85	1,70	2,54	3,39
[PO ₄] mesurée (μM)	0,10	1,01	1,81	2,65	3,72

a: Les volumes utilisés pour le PO₄ ont été corrigés en fonction du volume ajouté à la solution de 100 mL de départ pour conserver à peu près le même rapport Fe/P.

A-2: Accumulation de PO₄ dans un échantillonneur DGT selon la loi de Fick

Tableau A2.1: Accumulation de PO₄ exprimée en µg dans un montage DGT de type 1 (fenêtre de 38,48 cm² de surface) et de type 2 (fenêtre de 3,14 cm² de surface) selon l'équation (2.5) pour des solutions de PO₄ de 1,61 et 3,23 µM à 22 °C (gel diffusif de 1,35 mm d'épaisseur et D = 5,32x10⁻⁶ cm²/sec).

Temps (hrs) d'accumulation	Type 1		Type 2	
	Quantité (µg) ^a 1,61 µM PO ₄	Quantité (µg) ^a 3,23 µM PO ₄	Quantité (µg) ^a 1,61 µM PO ₄	Quantité (µg) ^a 3,23 µM PO ₄
1	0,27	0,54	0,022	0,044
2	0,54	1,09	0,044	0,089
3	0,82	1,63	0,067	0,133
4	1,09	2,18	0,089	0,178
5	1,36	2,72	0,11	0,22
10	2,72	5,44	0,22	0,44
15	4,08	8,17	0,33	0,67
20	5,44	10,89	0,44	0,89
24	6,53	13,07	0,53	1,07
48	13,07	26,13	1,07	2,13
72	19,60	39,20	1,60	3,20
96	26,13	52,27	2,13	4,27
120	32,67	65,33	2,67	5,33

a: Exprimée pour la grandeur de la fenêtre de l'échantillonneur DGT.

A-3: Cinétique d'adsorption du PO₄

Tableau A3.1: Données expérimentales sur la cinétique d'adsorption du PO₄ sur des filtres de papier imprégnés d'oxyhydroxydes de fer avec une solution de départ de PO₄ de a) 6,65 μM et b) 10 μM à 22 ± 1 °C et à pH 5.

(a)

Temps (min)	[PO ₄] solution μg / L	[PO ₄] solution μM	log [PO ₄]
0	206	6,65	1,89
1	205	6,61	1,89
2	206	6,63	1,89
5	205	6,61	1,89
10	203	6,56	1,88
40	195	6,30	1,84
60	193	6,23	1,83
120	172	5,55	1,71
180	155	5,01	1,61
240	141	4,56	1,52
480	91	2,95	1,08
1260	24	0,77	-0,26

(b)

Temps (min)	[PO ₄] solution μg / L	[PO ₄] solution μM	log [PO ₄]
0	311	10,03	2,31
1	308	9,93	2,30
4	303	9,80	2,28
10	301	9,70	2,27
20	296	9,56	2,26
40	300	9,69	2,27
60	279	9,01	2,20
120	250	8,07	2,09
180	246	7,95	2,07
240	208	6,72	1,91

A-4: Expériences sur la réactivité du PO_4 avec un gel de polyacrylamide

Tableau A4.1: Données expérimentales établissant la comparaison entre la concentration de PO_4 attendue dans la solution (C_{sol}), celle mesurée à la fin de l'expérience (C_{mes}) et celle trouvée dans le gel (C_{gel}) après avoir trempé ce dernier dans des solutions de 32, 129, 226 et 323 μM à 22 ± 1 °C pendant 5 heures et aux pH suivants: 4, 7 et 10.

PO_4 C_{sol} mg / L	pH 4			pH 7			pH 10		
	C_{sol} μM	C_{mes} μM	C_{gel} μM	C_{sol} μM	C_{mes} μM	C_{gel} μM	C_{sol} μM	C_{mes} μM	C_{gel} μM
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	32	32	27	32	32	25	32	32	16
4	129	127	119	129	127	105	129	126	105
7	226	220	198	226	220	192	226	222	180
10	323	316	257	323	316	280	323	310	265

Tableau A4.2: Données expérimentales établissant la comparaison entre la concentration de Cl⁻ attendue dans la solution (C_{sol}), celle mesurée à la fin de l'expérience (C_{mes}) et celle trouvée dans le gel (C_{gel}) après avoir trempé ce dernier dans des solutions de 28, 113, 197 et 282 µM à 22 ± 1 °C pendant 5 heures et aux pH suivants: 4, 7 et 10.

Cl ⁻ C _{sol} mg / L	pH 4			pH 7			pH 10		
	C _{sol} µM	C _{mes} µM	C _{gel} µM	C _{sol} µM	C _{mes} µM	C _{gel} µM	C _{sol} µM	C _{mes} µM	C _{gel} µM
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	28	30	48	28	36	32	28	53	38
4	113	114	109	113	113	100	113	147	142
7	197	196	179	197	205	185	197	227	225
10	282	279	n.d. ^a	282	287	272	282	345	328

a: n.d. signifie une donnée non déterminée.

Tableau A4.3: Données expérimentales et modélisées (avec $D = 3,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à pH 7 et $3,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à pH 10) selon l'équation (4.4) de la concentration de PO_4 dans un morceau de gel en fonction de la distance parcourue dans le gel suspendu au-dessus d'une solution de 1,61 mM de PO_4 .

Distance (mm)	Modèle-pH 7 [PO_4] _{gel} (μM)	Modèle-pH 10 [PO_4] _{gel} (μM)	pH 7 [PO_4] _{gel} (μM)	pH 10 [PO_4] _{gel} (μM)
0	1610	1610	1610	1610
0,25	-	-	-	30
2	1378	1370	-	-
2,17	-	-	1022	-
2,5	-	-	-	798
4	1154	1138	-	-
4,33	-	-	-	717
4,42	-	-	745	-
6	945	923	-	-
6,42	-	-	628	-
6,58	-	-	-	506
8	756	730	-	-
8,67	-	-	479	-
8,91	-	-	-	334
10	591	563	-	-
11,16	-	-	-	240
11,23	-	-	385	-
12	451	423	-	-
13,4	-	-	138	-
13,49	-	-	-	180
14	336	310	-	-
16	245	222	-	-
18	175	155	-	-
18,65	-	-	139	-

Distance (mm)	Modèle-pH 7 [PO ₄]gel (μM)	Modèle-pH 10 [PO ₄]gel (μM)	pH 7 [PO ₄]gel (μM)	pH 10 [PO ₄]gel (μM)
18,74	-	-	-	69
20	122	106	-	-
22	83	71	-	-
23,82	-	-	35	-
24	55	46	-	-
24,16	-	-	-	23
26	36	30	-	-
28	23	18	-	-

Tableau A4.4: Données expérimentales et modélisées (avec $D = 18,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$) selon l'équation (4.4) de la concentration de Cl^- dans un morceau de gel en fonction de la distance parcourue dans le gel suspendu au-dessus d'une solution de 1,41 mM de Cl^- .

Distance (mm)	Modèle [Cl ⁻]gel (μM)	pH 7 [Cl ⁻]gel (μM)	pH 10 [Cl ⁻]gel (μM)
0	1410	1410	1410
0,25	-	-	1129
2,17	-	1176	-
2,5	-	-	-
4	1155	-	-
4,33	-	-	1069
4,42	-	1047	-
6,42	-	1025	-
6,58	-	-	962
8	914	-	-
8,67	-	827	-
8,91	-	-	765
11,16	-	-	660
11,23	-	730	-
12	698	-	-
13,4	-	606	-
13,49	-	-	572
16	513	-	-
18,65	-	439	-
20	364	-	-
23,82	-	336	-
24	249	-	-
24,16	-	-	372
28	165	-	-

Tableau A4.5: Données expérimentales et modélisées selon l'équation (4.4) du % de PO₄ et de Cl⁻ récupéré d'un morceau de gel ayant trempé dans une solution de 1,61 mM de PO₄ et 1,41 mM de Cl⁻ à 22 ± 1 °C pendant diverses périodes de temps aux pH suivants: 4, 7 et 10. La modélisation a été effectuée avec une valeur de D de 18,7x10⁻⁶ cm²/sec pour Cl⁻ et de 5,5x10⁻⁶ cm²/sec à pH 4, 5,2x10⁻⁶ cm²/sec à pH 7 et 4,6x10⁻⁶ cm²/sec à pH 10 pour PO₄.

Temps (min)	PO ₄						Cl ⁻			
	mod ^a %	pH 4 %	mod %	pH 7 %	mod %	pH 10 %	mod %	pH 4 %	pH 7 %	pH 10 %
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	21	30	20	21	20	21	25	36	33	36
1	34	43	33	23	33	25	41	60	36	45
1,5	42	26	41	27	40	36	50	41	42	70
2	48	55	48	37	47	41	57	76	53	77
3	55	51	55	40	53	36	65	69	61	67
4	60	-	59	-	57	-	71	-	-	-
5	63	61	62	39	62	68	75	78	60	101
6	66	-	65	-	63	-	78	-	-	-
8	70	-	68	-	67	-	84	-	-	-
10	72	70	70	72	70	75	88	85	94	94
20	81	78	78	86	77	83	97	91	94	100
40	86	94	84	88	84	83	100	100	95	96
60	88	91	87	86	86	87	100	94	90	98

a: mod: données modélisées recueillies selon l'équation (4.4).



