

EXERCICES D'INTERCOMPARAISON IN SITU DES ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS

**APPLICATION POUR L'ECHANTILLONNAGE DE METAUX, D'HYDROCARBURES
AROMATIQUES POLYCYCLIQUES ET DE PESTICIDES**

Action II-B-01 : Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse

Cécile Miège, Nicolas Mazzella, Séverine Schiavone, Marina
Coquery (Cemagref, coordination)
Mars 2011

Programme scientifique et technique
Année 2010

Rapport d'étape n°2

En partenariat avec :
C. Berho , J-P Ghestem, A Togola (BRGM),
C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès),
J-L Gonzalez, D Munaron, C. Tixier (IFREMER),
B. Lepot (INERIS),
B. Lalere, S. Lardy-Fontan (LNE)

Contexte de programmation et de réalisation

Ce document correspond à l'action 13 "Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques" (cf Fiche 4.3, programme AQUAREF 2009 - Chimie), domaine Qualité de l'eau (cours d'eau, plans d'eau, masses d'eau de transition).

Les difficultés analytiques liées à la mesure de micropolluants dans les eaux naturelles ou urbaines ont conduit au développement de divers systèmes d'échantillonnage in situ dans le but de faciliter la représentativité de l'échantillonnage et la détection des micropolluants dans les eaux. Le développement et la maîtrise de nouveaux outils d'échantillonnage intégratif permettent, par exemple, d'intégrer dans le temps les éventuelles variations des concentrations en micropolluants dans les milieux aquatiques récepteurs et ainsi de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Il s'agit ici de présenter l'organisation d'un essai d'intercomparaison visant à évaluer ces nouveaux outils pour l'échantillonnage de substances prioritaires de la DCE dans les eaux douces et marines.

Ce rapport d'étape n°2 est une mise à jour du rapport d'étape n°1, avec notamment :

- le complément de la partie II sur le "Cahier des charges pour l'organisation d'essais d'intercomparaison sur les échantillonneurs intégratifs,
- l'ajout des parties III sur le "Déroulement des campagnes" et IV sur le "Traitement et la valorisation des résultats".

Ce rapport d'étape n°2 sera, lui-même, mis à jour et d'ici fin 2011 pour donner un rapport unique final.

Les auteurs :

Prénom et nom
Etablissement
Email

Cécile Miège, Cemagref Lyon, Ingénieur de Recherche, cecile.miege@cemagref.fr
Nicolas Mazzella, Cemagref Bordeaux, Ingénieur de Recherche, nicolas.mazzella@cemagref.fr
Séverine Schiavone, Cemagref Lyon, Ingénieur d'Etudes, severine.schiavone@cemagref.fr
Marina Coquery, Cemagref Lyon, Directrice de recherche, marina.coquery@cemagref.fr
(Coordination)

Avec la participation de :

Catherine Berho, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, c.berho@brgm.fr,
Jean-Philippe Ghestem, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, jp.ghestem@brgm.fr
Anne Togola, BRGM Orléans, Cadre de Recherche, a.togola@brgm.fr,
Catherine. Gonzalez, Ecole des Mines d'Alès, Professeur, Catherine.Gonzalez@mines-ales.fr
Jean-Louis Gonzalez, IFREMER Toulon, Cadre de Recherche, Jean.Louis.Gonzalez@ifremer.fr
Dominique Munaron, IFREMER Sète, Cadre de Recherche, Dominique.Munaron@ifremer.fr
Céline Tixier, IFREMER Nantes, Cadre de Recherche, Celine.Tixier@ifremer.fr
Bénédicte Lepot, INERIS, Cadre, Benedicte.Lepot@ineris.fr
Beatrice Lalere, LNE, Cadre, Beatrice.Lalere@lne.fr
Sophie Lardy-Fontan, LNE, Cadre, sophie.lardy-fontan@lne.fr

Vérification du document :

Prénom et nom
Etablissement
Email

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, ONEMA-DAST, pierre-francois.staub@onema.fr.

Etablissement : Cécile Miège, Cemagref Lyon, cecile.miegey@cemagref.fr.

Référence du document : C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C. Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan (2011). Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. Cemagref, 30p

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>National</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts, praticiens, chercheurs</i>
Nature de la ressource :	<i>Document, base de données</i>

SOMMAIRE

Resumé	6
I. Enjeux et problématique.....	7
II. Cahier des charges pour l'organisation d'essais d'intercomparaison sur les échantillonneurs intégratifs.....	8
II.1. Objectifs.....	8
II.2. Sites d'exposition et laboratoires responsables des sites	8
II.3. Période de déploiement pour les 3 campagnes d'échantillonnage	8
II.4. Echantillonneurs intégratifs étudiés.....	8
II.5. Molécules ciblées	8
II.6. Laboratoires référents en charge des analyses des eaux	9
II.7. Comité d'organisation	9
II.8. Durées d'exposition et réplicats pour les échantillonneurs.....	9
II.9. Système de pose des échantillonneurs.....	9
II.10. Suivi des milieux d'exposition (eaux)	10
II.11. Contrôles qualité (CQ).....	11
II.12. Déroulement des campagnes, participation des personnes du Comité d'Organisation.....	12
II.13. Rendu des résultats	12
III. Déroulement des campagnes	13
IV. Traitement et valorisation des résultats	13
V. Conclusions.....	15

Liste des annexes :

ANNEXE 1 : Liste des participants inscrits et des outils testés lors des exercices d'intercomparaison	16
ANNEXE 2 : Présentation faite au séminaire ONEMA du 12 mars 2010. Journée Micropolluants Aquatiques. Session Développement d'Outils Innovants de prélèvement et d'analyse	17
ANNEXE 3 : Document descriptif des contrôles qualité et des protocoles à suivre pour leur mise en place	24
ANNEXE 4 : Codes d'accès et Instructions en vue de la saisie en ligne des résultats par les participants (en anglais).....	26

EXERCICES D'INTERCOMPARAISON IN SITU DES ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS - APPLICATION POUR L'ECHANTILLONNAGE DE METAUX, D'HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES ET DE PESTICIDES.

RAPPORT D'ETAPE N°2

C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan

RESUME

Ce rapport d'étape présente le cahier des charges et l'organisation pour la réalisation d'exercices d'intercomparaison d'échantillonneurs intégratifs in situ, ainsi que le travail en cours et le planning prévu au sujet du traitement et de la valorisation des résultats obtenus. Il s'agit d'exercices collaboratifs entre laboratoires experts pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance DCE.

Les campagnes d'échantillonnage se sont déroulées, entre avril et juillet 2010 pour la mesure d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de pesticides et de métaux dans des eaux de surface douces ou marines. Les outils testés incluent notamment des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), SPMD (Semi-Permeable membrane Device), membranes (LDPE, silicone), chemcatcher, MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive Coating) pour les contaminants organiques et la DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) pour les métaux. Deux sites d'eaux douces (Beillant, Charente maritime et Ternay, Rhône) et un site d'eaux marines (Thau, Hérault) ont été échantillonnés. Au total, 24 laboratoires ont participé à l'exercice, dont 13 laboratoires étrangers (Cf. annexe 1).

Les durées d'exposition ont été fixées à 7 jours pour les métaux, 14 jours pour les pesticides et 21 jours pour les HAP. Les échantillonneurs ont été exposés en triplicats afin d'estimer la répétabilité de l'échantillonnage. Pour évaluer la pertinence de ces échantillonneurs intégratifs, des laboratoires référents étaient responsables de l'analyse des molécules dans les échantillons d'eaux collectés pendant les campagnes de terrain. Par ailleurs, pour avoir des éléments d'interprétation des résultats, nous avons mesuré régulièrement la vitesse du courant, la température et les paramètres physico-chimiques du milieu. Enfin, nous avons mis en place des contrôles qualité, notamment pour contrôler l'étape finale d'analyse des laboratoires participants.

L'objectif à terme est d'évaluer : (i) la comparabilité et la variabilité des mesures issues des échantillonneurs intégratifs, (ii) la validité de ces outils dans différents types de milieux pour échantillonner plusieurs familles de contaminants, et (iii) de permettre la diffusion d'informations sur ces outils vers des laboratoires prestataires et des donneurs d'ordre. Ces exercices d'intercomparaison permettront également de donner des éléments qui serviront à étayer le livrable AQUAREF prévu fin 2011 sur "l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de la surveillance DCE".

Différentes échéances pour présenter les résultats obtenus sont d'ores et déjà planifiées, comme par exemple : une conférence au 4ème symposium IPSW 2011, en mai 2011, un premier article très général présentant l'ensemble de l'exercice dans Trends in Analytical Chemistry (TrAC), en juin 2011, un colloque de restitution des résultats "EIL AQUAREF Echantillonneurs", organisé par l'IFREMER de Nantes (C Tixier), à l'automne 2011.

Mots clés (thématique et géographique) :

Echantillonneurs intégratifs, hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, métaux, intercomparaison, eaux de surface, eaux douces, eaux marines.

I. Enjeux et problématique

Cette action entre dans le contexte global de l'évaluation de futures applications pour la surveillance de la Directive cadre sur l'eau (DCE) et également de la Directive cadre stratégie pour le milieu marin (DCSMM). Cette action vise à développer et à améliorer des méthodologies innovantes d'évaluation de la qualité chimique des masses d'eau (cours d'eau, eaux marines...), notamment en ce qui concerne la contamination par les substances prioritaires. L'amélioration des techniques de prélèvement et d'analyse doit permettre de mieux décrire la qualité chimique des milieux aquatiques et de mieux définir, par conséquent, les relations entre l'état biologique et l'état chimique. Les difficultés analytiques liées à la mesure de micro-polluants traces dans les eaux naturelles ou urbaines ont conduit au développement de divers systèmes d'échantillonnage en continu et/ou in situ dans le but de faciliter l'échantillonnage, la détection et la quantification des micropolluants dans les eaux.

Le développement et la maîtrise de nouveaux outils d'échantillonnage intégratif dans le temps devraient permettre, par exemple, d'intégrer le suivi des concentrations en micro-polluants dans les milieux aquatiques récepteurs et ainsi de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Les techniques d'échantillonnage intégratifs (ou passifs) telles que les "Diffusive Gradient in Thin Film" (DGT) pour les métaux, les "Semi-Permeable Membrane Devices" (SPMD) et "Low-Density Polyethylene strips" (membrane LDPE) pour les contaminants organiques hydrophobes et, plus récemment, les "Polar Organic Chemical Integrative Sampler" (POCIS) pour les contaminants organiques plus hydrophiles ont été développées afin d'échantillonner directement in situ les contaminants. L'objectif est de mieux caractériser la contamination chimique d'un écosystème aquatique. Ces échantillonneurs intégratifs permettent de concentrer les contaminants et offrent de grands avantages par rapport aux prélèvements classiques d'échantillons d'eau. En effet, ces techniques permettent d'obtenir des mesures intégrées sur la durée d'exposition (i.e. concentrations moyennées sur la durée d'exposition), ainsi qu'une diminution des limites de détection et de quantification. Ces deux propriétés permettent ainsi la détection dans les eaux de contaminants dissous à l'état de trace, autrement très difficiles à analyser par des méthodes classiques, et très utile pour la surveillance de la qualité des milieux aquatiques. Cependant, pour certains composés et/ou certains types d'échantillonneurs, l'exactitude des concentrations mesurées au moyen de ces dispositifs reste à déterminer, cela nécessite des mises au point en laboratoire et sur le terrain. C'est sur cet aspect que se concentrent actuellement les principaux développements méthodologiques menés dans différents pays, sur le sujet des échantillonneurs intégratifs.

Ce document présente l'avancée d'une action du programme AQUAREF dont l'objet est d'organiser un essai d'intercomparaison pour évaluer la variabilité des mesures issues des échantillonneurs intégratifs et la validité de ces outils dans différents types de milieux (eaux douces et marines) pour échantillonner plusieurs familles de contaminants (hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, métaux). A terme, il s'agira aussi de faire des recommandations (guides techniques, recommandations d'utilisation notamment pour la partie terrain, données chiffrées d'évaluation des performances de ces outils) pour harmoniser les pratiques de leur utilisation vers des laboratoires prestataires et des donneurs d'ordres. Ces essais d'intercomparaison permettront également de donner des éléments qui serviront à étayer le livrable AQUAREF prévu fin 2011 sur "l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre de la surveillance DCE".

Les principaux éléments d'organisation des ces essais ont été présentés lors du séminaire ONEMA du 12 mars 2010, Journée Micropolluants Aquatiques, Session Développement d'Outils Innovants de prélèvement et d'analyse (Cf. annexe 2).

II. Cahier des charges pour l'organisation d'essais d'intercomparaison sur les échantillonneurs intégratifs

Cette partie, qui correspond au cahier des charges, présente de façon concise les principaux éléments décidés au sein du comité d'organisation, éléments qui ont permis l'organisation des essais d'intercomparaison.

II.1. Objectifs

- Exercice collaboratif pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance DCE.
- Essai d'évaluation des performances (limites de quantification, reproductibilité, comparabilité avec des techniques d'échantillonnage classiques, etc.) de ces outils entre laboratoires experts pour la mesure de contaminants (HAP, pesticides, métaux) dans les eaux de surface (douces et marines).
- Valorisation pour diffusion vers laboratoires prestataires et donneurs d'ordre : mises à jour des fiches AQUAREF, recommandations notamment pour la partie terrain, données chiffrées d'évaluation des outils.

II.2. Sites d'exposition et laboratoires responsables des sites

Trois sites ont été choisis en fonction de leur niveau de contamination, facilité d'accès, et proximité avec un laboratoire du comité d'organisation désigné comme responsable du site :

- Beillant (Charente maritime, France) pour les pesticides, sous la responsabilité du laboratoire du Cemagref de Bordeaux,
- Ternay sur le Rhône (sud de Lyon, Rhône, France) pour les HAP et métaux, sous la responsabilité du laboratoire du Cemagref de Lyon,
- Etang de Thau (Hérault, France) pour les pesticides, HAP et métaux, sous la responsabilité de l'IFREMER de Sète.

II.3. Période de déploiement pour les 3 campagnes d'échantillonnage

Thau : 27 avril au 18 mai.

Beillant : 27 mai au 10 juin.

Ternay : 17 juin au 8 juillet.

II.4. Echantillonneurs intégratifs étudiés

Tous ceux proposés par les participants : DGT, SPMD, POCIS, Chemcatcher, membranes LDPE et silicone, MESCO, SBSE, etc... (Cf. annexe 1).

II.5. Molécules ciblées

Métaux: Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Cr.

HAP : les 16 prioritaires de l'EPA (Environmental Protection Agency).

Pesticides : atrazine, simazine, désisopropylatrazine (DIA), déséthylatrazine (DEA), diuron, isoproturon, alachlore, acétochlore, métolachlore.

Les laboratoires participants n'ont pas obligation d'analyser tous les métaux, ni tous les HAP ni tous les pesticides listés ci-dessus. Mais, afin de permettre les traitements statistiques ultérieurs, il est recommandé d'analyser le plus possible de molécules pour chaque famille.

II.6. Laboratoires référents en charge des analyses des eaux

Des prélèvements ponctuels (prélèvements bihebdomadaires) sont à réaliser sur chacun des sites afin d'avoir une mesure de référence des contaminants via une technique d'échantillonnage classique. Les paramètres généraux ont également été mesurés pour caractériser les conditions d'ambiance des milieux dans lesquels les échantillonneurs intégratifs ont été immergés, comme éléments potentiellement explicatifs de leurs capacités d'accumulation.

Les échantillons ponctuels sont à analyser par les laboratoires référents suivants : BRGM (HAP pour Ternay), Cemagref de Bordeaux (pesticides et paramètres généraux pour Beillant), Cemagref de Lyon (métaux et paramètres généraux pour Ternay), ISM-LPTC de Bordeaux (pesticides et HAP pour Thau), IFREMER Nantes (métaux pour Thau), IFREMER Sète (paramètres généraux pour Thau).

II.7. Comité d'organisation

C Miège, N Mazzella, S Schiavone, M Coquery (Cemagref)
J-P Ghestem, A Togola (BRGM),
C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès),
J-L Gonzalez, D Munaron, C. Tixier (IFREMER),
B. Lepot (INERIS),
B. Lalere S. Lardy-Fontan (LNE)

II.8. Durées d'exposition et réplicats pour les échantillonneurs

Métaux (DGT et Chemcatcher) : 7 jours
HAP (SPMD, membranes, POCIS, Chemcatcher, ...) : 21 jours
Pesticides (POCIS, Chemcatcher, ..) : 14 jours
Tripliquats d'exposition et un blanc terrain prévu pour chaque outil.

Remarque : Les laboratoires référents peuvent, s'ils le souhaitent, étudier les cinétiques d'accumulation (1 DGT/métaux, 1 POCIS/pesticides, 1 SPMD/HAP).

II.9. Système de pose des échantillonneurs

Pour chacun des sites, les échantillonneurs intégratifs sont exposés sous la surface (env. 50 cm de profondeur), à une distance équivalente les uns des autres et dans les dispositifs fournis par les participants (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Etang de Thau : les dispositifs sont suspendus sous des tables situées à l'intérieur du bassin.

Beillant (Charente) et Ternay (Rhône) : les dispositifs sont accrochés à des cordes tendues entre des bouées.



Figure 1. Tables (étang de Thau, à gauche) et bouées (Charente, à droite) utilisées pour le déploiement des dispositifs.

II.10. Suivi des milieux d'exposition (eaux)

Paramètres :

Concentrations des contaminants étudiés, paramètres majeurs (chlorures, nitrates, sulfates, carbonates, potassium, sodium, calcium et magnésium pour les eaux douces ; nitrites, ammonium, phosphates, carbonates, calcium, magnésium, azote total, phosphore total pour le site marin), pH, MES, conductivité, salinité (pour les eaux marines), COD, COT, température en continu, vitesse du courant (par courantométrie 3D sur le site marin), pluviométrie, débit, oxygène dissous (pour les eaux marines).

Fréquence et réplicats :

Prélèvements 2 fois par semaine (tous les lundi et jeudi pour les sites eaux douces). Pas de réplicat.

Volume à prélever :

Métaux / eaux douces : 200 mL

Métaux / eaux marines : 1 L

Pesticides / eaux douces : 1 L (ponctuel) 1

Pesticides / eaux marines : 2L

HAP / eaux douces: 10 L (i.e. 2 fois 5L) pour atteindre les NQE, à J0 et J21 (car fractions totale + dissoute). Et 5 L pour les autres échantillons.

HAP / eaux marines : 2 L

Paramètres majeurs : 2 L

Volume total : une vingtaine de litres

Ces volumes et le nombre de flacons sont doublés pour prévenir la casse pendant le transport. Stocker les échantillons de secours dans le laboratoire responsable du site.

Agent de conservation avant envoi :

Métaux : ajout d'acide nitrique concentré suprapur 0,15% (v/v) (après filtration).

Organiques : aucun.

Précautions particulières avant envoi :

Envoi réfrigéré à 4°C dans des flacons adéquats fournis par les laboratoires de référence.

¹ Des prélèvements intégrés au moyen d'un échantillonneur automatique sont également prévus pour le site de Beillant.

Fractions analysées :

Métaux : dissous.

Pesticides : dissous et également analyse de la fraction totale (échantillon non filtré) par extraction sur phase solide (SPE) pour tous les prélèvements.

HAP : dissous pour tous les échantillons ; et total (par extraction liquide/liquide) pour J0 et J21 (pour comparaison avec la DCE qui requiert une analyse sur eau brute).

Le seuil de coupure dissous/particulaire :

Métaux : 0,45 µm

Organiques : 0,7 µm (GFF Whatman)

Filtration sur site pour les métaux à Ternay.

Type d'échantillonnage

Ponctuel pour toutes les molécules.

Intégré via un préleveur asservi au temps (50 mL toutes les heures) pour les pesticides sur le site de Beillant. Nécessité d'avoir un préleveur compatible avec les molécules ciblées (verre pour les pesticides) et d'avoir démontré la stabilité des analytes durant la période d'échantillonnage.

Nombre total d'échantillons pour le suivi des milieux par les laboratoires référents :

	BRGM	Cemagref Lyon	Cemagref Bordeaux	IFREMER SETE	IFREMER TOULON	LPTC
HAP/Ternay	7 ¹					
HAP/Thau						7
Métaux/Ternay		3				
Métaux/Thau					3	
Pesticides/Beillant			5			
Pesticides/Thau						5
Paramètres généraux Beillant			5			
Paramètres généraux/Ternay		7				
Paramètres généraux/Thau				7		

1 : 21 jours d'exposition, 2 échantillons par semaine, échantillons ponctuels

Les éventuels prélèvements moyens (asservis au temps), à Beillant, ne sont pas comptabilisés ici.

II.11. Contrôles qualité (CQ)

La fabrication des matériaux de contrôle explicités ci-dessous ainsi que l'envoi aux participants est assuré par le LNE. L'ensemble des actions réalisées pour attribuer les valeurs de référence et les incertitudes associées fait l'objet d'un rapport indépendant.

Les laboratoires référents ont à analyser :

- 1 solution A de référence préparée par le LNE (1 niveau de concentration), solution d'étalonnage pour vérification de la justesse et de la fidélité de l'analyse chromatographique. Niveaux de concentration : 2 mg/L pour les organiques (à diluer 100 fois avant injection), 1 µg/L pour les métaux (à diluer 1 à 100 fois en fonction du métal). Solvant : acide nitrique 2% pour les métaux, acétone pour les organiques. Volume : 1 mL pour les organiques, 100 mL pour les métaux. Lors de chaque série d'analyse : à préparer/diluer en triplicat et analyser.

- Pour les HAP et les pesticides, en option (non obligatoire) : 1 solution B, de référence préparée par le LNE (1 niveau de concentration) pour doper les extraits d'échantillonneurs intégratifs juste après l'extraction et la purification (ou après toutes autres étapes de préparation

des extraits), pour évaluation des effets matriciels, liés aux interférents échantillonnés en même temps que les analytes d'intérêt, sur la qualité des données de mesure.

Pour les échantillons ponctuels d'eaux, les laboratoires référents doivent donner leurs incertitudes analytiques chiffrées, leurs limites de quantification ainsi que les résultats sur les blancs et des résultats de dopage d'échantillons d'eau (avec niveaux de dopage). Les résultats de dopage et de blanc doivent être obtenus lors de séries d'analyse de cet essai.

☛ Les laboratoires participants ont à analyser :

- la solution A.
- la solution B, facultativement.
- leurs propres CQ pour le déploiement des échantillonneurs (dont les blancs terrain). A minimum : 1 blanc terrain (non exposé dans l'eau) par campagne.

Le document diffusé aux participants, descriptif des CQ et des protocoles à suivre pour leur mise en place est donné en annexe 3.

II.12. Déroulement des campagnes, participation des personnes du Comité d'Organisation

La présence sur site des membres du comité d'organisation (et leurs associés), à la pose et/ou au retrait des échantillonneurs, est récapitulée dans le tableau ci-dessous :

Site Jour	BRGM	Cemagref	EMA	IFREMER
Beillant J0	CB	NM, NMo, AA		
Beillant J14	AT	NM		
Ternay J0	JPG, AT	CM, MC, SS, JLR, LD	II	CT
Ternay J7		CM, SS	II	
Ternay J21	CB	CM, SS	II	
Thau J0		AD, JLR, NM, SS	CG, II	DM, JLG
Thau J7			II	DM, MH
Thau J14			II, SSp	DM, MH
Thau J21			MA, SSp	DM, MH

AA : Aziz Assoumani, MA : M Avezac, AD : Aymeric Dabrin, CB : C Berho, MC : M Coquery, LD : L Dherret, JPG : JP Ghestem, CG : C Gonzalez, JLG : JL Gonzalez, MH : M Hubert, II : I Ibrahim, SL : S Lardy-Fontan, BL : B Lepot, NM : N Mazzella, NMo : N Morin, CM : C Miège, DM : D Munaron, JLR : JL Roulier, SS : S Schiavone, SSp : S Spinelli, CT : C Tixier, AT : A Togola,

Les prélèvements ponctuels pour le suivi du milieu ne sont pas pris en compte ici. Libre aux laboratoires référents de s'organiser avec leurs personnes ressources.

II.13. Rendu des résultats

Les laboratoires participants doivent fournir les informations suivantes :

- les résultats de concentration dans l'échantillonneur (ng/g d'échantillonneur et en ng/cm²)
- les résultats de concentration recalculés dans le milieu (ng/L ou µg/L)
- les résultats des blancs de terrain (dans l'échantillonneur : ng/échantillonneur et/ou ng/cm² et/ou dans l'eau : ng/L ou µg/L)
- les résultats des CQ (ng/L ou µg/L)
- la méthode d'évaluation des concentrations dans l'eau via les échantillonneurs (PRC, Rs, constantes de diffusion, techniques analytiques, ...)
- les données brutes ou corrigées et la méthode de correction (traceurs de méthode, rendements analytiques, soustraction ou non du blanc, ...)

L'INERIS est chargé de mettre en ligne et de gérer les formulaires (i) de résultats, (ii) de renseignements sur les méthodes analytiques, et (iii) de renseignement sur l'échantillonneur mis en

œuvre par chaque laboratoire. Ces formulaires sont rédigés en anglais, et doivent être remplis par les participants pour chaque essai (i.e. couple site/famille de substances, soit 1 formulaire pour Beillant, 2 pour Ternay et 3 pour Thau). Ces formulaires ont été mis en ligne dès juillet 2010 sur le site <http://www.ineris.fr/eil/eil.php?Contenu=accueil>. La date limite de saisie en ligne a été fixée au 15 septembre 2010.

Le document diffusé par l'INERIS aux participants, donnant les code d'accès et instructions en vue de la saisie en ligne des résultats sur le site web est joint en annexe 4.

III. Déroulement des campagnes

Les campagnes se sont déroulées comme prévu entre fin avril et début juillet 2010, sur les deux sites d'eaux douces (Beillant, Charente maritime et Ternay, Rhône) et le site d'eaux marines (Thau, Hérault).

Au total, 24 laboratoires ont participé dont 13 étrangers, Cf. annexe 1. Par site et par groupe de substances cela représente :

- 6 laboratoires pour l'échantillonnage des métaux à Thau,
- 10 pour les métaux à Ternay,
- 18 pour les HAP à Ternay,
- 9 pour les HAP à Thau,
- 13 pour les pesticides à Beillant,
- 10 pour les pesticides à Thau.

Pour les métaux, les outils testés sont les DGT et les Chemcatcher "métaux". Pour les pesticides : le POCIS est l'outil le plus souvent mis en œuvre, puis le Chemcatcher "polaire" et dans une moindre mesure les SBSE et le MESCO. Pour les HAP : les SPMD, LDPE et membranes silicone sont les outils le plus souvent mis en œuvre ; puis le Chemcatcher "apolaire", le POCIS et le CFIS. Un même outil a pu être testé avec des configurations différentes selon les laboratoires participant (ex. : Chemcatcher sous forme polaire ou apolaire, DGT sous forme "restricted pore" ou "open pore").

Compte tenu du calendrier très serré, la date de saisie en ligne des résultats par les participants a dû être repoussée du 15 septembre à fin octobre 2010.

IV. Traitement et valorisation des résultats

D'un point de vue organisationnel, pour avancer sur le traitement des résultats :

- Trois groupes de travail "substances" ont été mis en place pour traiter entre experts les résultats Métaux, Pesticides et HAP,
- Un quatrième groupe de travail constitué par le LNE et l'INERIS est en charge de traiter les résultats relatifs aux contrôles qualité,
- Trois réunions faisant intervenir tout le comité d'organisation ont été organisées les 12 octobre, 14 décembre 2010 et le 30 mars 2011 pour faire le bilan sur les avancées des quatre groupes de travail. Une dernière réunion sera organisée à l'automne 2011.

Différents types de difficultés, imprévisibles à l'avance, ont induit un retard sur le traitement des données : retard des participants dans la saisie des données, présence de données aberrantes à étudier plus en détail, ou encore des informations connexes non saisies (CQ, description fine de l'outil d'échantillonnage testé, stratégie d'analyse, ...). Pour pallier certaines de ces difficultés, il a été nécessaire de vérifier une à une toutes les données pour identifier celles valides, puis de re-contacter les laboratoires participant pour corriger ou compléter la saisie des données suspectes et des informations connexes manquantes. Par ailleurs, nous disposons d'un très gros jeu de données

mais, celles-ci sont disparates (3 sites, 3 groupes de substances, une dizaine d'outils d'échantillonnage différents testés,) et donc difficiles à traiter.

Un premier travail a été réalisé par le LNE et l'INERIS pour traiter les résultats relatifs aux CQ. Concernant les CQ B (test des effets matrice, non obligatoire), très peu de participants ont rendu un résultat. Ces données n'ont pas été traitées d'un point de vue statistique. Concernant les CQ A (test de la justesse et de la fidélité de l'analyse chromatographique, obligatoire), les données ont été vérifiées et corrigées après avoir contacté les participants. Des tests statistiques (i.e. Z-scores robustes, test de Cochran et test de Grubbs) ont été mis en œuvre pour identifier les participants ayant des CQ A déficients (i.e. absence de CQ A ou $CQ A < LQ$, dispersions trop élevées ou encore erreurs de justesse). Finalement, la démarche consistant à exclure a priori ces laboratoires ne sera pas suivie car cela conduirait à l'exclusion d'un nombre trop important de laboratoires empêchant toute conduite d'analyse statistique ultérieure. Il est donc convenu de garder l'ensemble des résultats dans un premier temps. Une analyse à titre d'expert de tous ces résultats est en cours par les différents groupes "substances". Dans un second temps, les conclusions issues des groupes substances seront discutées / validées par l'ensemble des membres du CO pour harmonisation.

Au niveau des 3 groupes de travail "substances", les réflexions sont en cours sur :

- A priori, à quelle grande question souhaite-t-on répondre (ex. : comparer la capacité des différents échantillonneurs à concentrer les micropolluants, visualiser les empreintes, i.e. profils de concentrations, ou nature des molécules échantillonnées par les échantillonneurs les plus utilisés, comparer l'échantillonnage intégratif et l'échantillonnage classique ponctuel, présenter la variabilité inter et intra outils d'échantillonnage intégratifs) et comment procéder ?
- Quelles données prendre en compte ? Comment identifier les participants ayant fourni des résultats aberrants ?
- Quels descripteurs statistiques utiliser pour présenter ces données (moyenne, écart type, répétabilité, reproductibilité, ...) ? Quelle méthode pour les calculer ? Quel format de présentation adopter (tableaux, graphiques, ...) ?
- Quels traitements statistiques appliquer (analyse factorielle discriminante, tests non-paramétriques de Kruskal-Wallis, Conover-Iman et Mann-Whitney ou paramétriques tels que student, ANOVA,) selon les conditions (hypothèse de normalité, nombre de données disponibles pour un outil et une substance donnés) et pour quels objectifs (sources d'incertitudes, classement des outils, comparabilité entre différentes techniques d'échantillonnage) ?
- Comment prendre en compte les échantillonnages ponctuels classiques et les mesures physico-chimiques des milieux échantillonnés ?
- Comment présenter les stratégies de travail des différents participants (correction des blancs ou non, dilution des extraits avant analyse ou non, mise en œuvre d'un étalon interne ou non, quelle configuration d'échantillonneur,) ?

Les objectifs et le planning de valorisation de tous ces résultats sont aujourd'hui les suivants :

- Présentation d'une conférence au 4ème International Passive Sampling Workshop and Symposium (IPSW 2011), du 11 au 14 mai 2011 à Cracovie, Pologne.
- Présentation d'une partie des résultats concernant les CQ au congrès "IMEKO TC-8, TC-23, Tc-24 Metrological traceability in the globalisation age" 6-8 April 2011 à Paris, France.
- Soumission d'un premier article très général présentant l'ensemble de l'exercice (les 3 sites, les 3 groupes de substances, tous les outils) à un numéro spécial de Trends in Analytical Chemistry (TrAC) sur "Chemical Monitoring Activity" en septembre 2011.
- Colloque de restitution des résultats "EIL AQUAREF Echantillonneurs", organisé par l'IFREMER de Nantes (C Tixier), à l'automne 2011.
- Rapport à rendre aux participants avant le colloque de l'automne (très factuel, en anglais).
- Soumission de 3 articles scientifiques plus spécifiques, par groupe de substances, fin 2011 à début 2012, éventuellement en faisant intervenir les participants.
- Rapport final Aquaref ONEMA, fin 2011.

V. Conclusions

Ces exercices d'intercomparaison in situ devraient permettre d'avancer sur l'harmonisation des pratiques pour ces nouveaux outils d'échantillonnage. Les résultats de ces essais donneront également des éléments sur les performances comparées, la variabilité des mesures et les domaines de validité de ces outils appliqués sur trois sites différents et pour trois familles de molécules, ainsi que sur l'applicabilité de ces échantillonneurs dans le cadre de la DCE.

ANNEXE 1 : Liste des participants inscrits et des outils testés lors des exercices d'intercomparaison

Laboratoire	Scientifique	Echantillonneur	Micropolluants analysés	Métaux Thau	Métaux Ternay	HAP Thau	HAP Ternay	Pesticides Thau	Pesticides Beillant
ALS Scandinavia AB (SW)	Elsa Peinerud	DGT POCIS SPMD	Métaux Pesticides HAP	1	1	1	1	1	1
AZTI-Foundation (ES)	Maria Jesus Belzunce-Segarra	DGT	Métaux	1	1				
BRGM	Catherine BERHO	DGT et Chemcatcher POCIS et Chemcatcher SPMD et Chemcatcher	Métaux Pesticides HAP		1		1		1
Cefas (UK)	Jan Balaam	DGT SPMD	Métaux HAP	1	1	1	1		
Cemagref Antony	Uher Emmanuelle	DGT SPMD	Métaux HAP		1		1		
Cemagref Bordeaux	Nicolas Mazzella	POCIS	Pesticides					1	1
Cemagref Lyon	Jean-Louis Roulier + Aymeric Dabrin	DGT	Métaux	1	1				
Cemagref Lyon	Christelle Margoum	SBSE	Pesticides						1
Deltares/TNO (NL)	Foppe Smedes	SR et SDB (sauf pour Ternay : SR seul)	Pesticides et HAP			1	1	1	
Ecole des Mines d'Alès	Catherine Gonzalez		Pesticides et HAP				1	1	1
EDF R&D/ LNHE	Norinda CHHIM	DGT SPMD	Métaux HAP		1		1		
Environment Agency, National Laboratory Service (UK)	Anthony Gravell	POCIS SPMD et LDPE	Pesticides HAP			1	1	1	1
IFREMER Nantes	Céline TIXIER	LDPE	HAP			1	1		
IFREMER Sète	Dominique MUNARON	POCIS	Pesticides					1	1
IFREMER La Seyne sur Mer	Jean-Louis GONZALEZ	DGT SBSE SBSE	Métaux Pesticides HAP	1	1	1	1	1	1
Labagua (ES)	Ignacio Valor Herencia	CFIS	HAP				1		
LEESU	Lorgeoux Catherine	SPMD, LDPE et PDMS	HAP				1		
LPTC Bordeaux	Helene BUDZINSKI	POCIS	Pesticides					1	1
Marine Scotland - Science (UK)	Craig D. Robinson	DGT Silicone rubber	Métaux HAP		1	1	1		
NIVA (Norwegian Institute for Water Research) (NO)	Ian J. Allan	DGT SPMD et LDPE	Métaux HAP	1	1	1	1		
T. G. Masaryk Water Research Institute, Public Research Institution (CZ)	Michal Pavonic	SPMD	HAP				1		
UFZ - Department of Ecological Chemistry, Helmholtz Centre for Environmental Research (DE)	Albrecht Paschke	Chemcatchers (polar & non-polar version), MESCO, and Silicone Rod samplers (mais n'a pas précisé quel échantillonneurs pour quelles familles)	Pesticides HAP			1	1	1	1
Univerité de Cagliari (IT)	Marco Schintu	DGT SPMD	Métaux HAP		1		1		
University of Rhode Island	Rainer Lohmann	SR	PAHs				1		
Water Research Institute (SK)	Branislav Vrana	Polar Chemcatcher et POCIS SPMD et LDPE	Pesticides HAP			1	1		1

ANNEXE 2

Présentation faite au séminaire ONEMA du 12 mars 2010

**Journée Micropolluants Aquatiques,
Session Développement d'Outils Innovants
de prélèvement et d'analyse**

Premier essai d'intercomparaison sur les échantillonneurs passifs pour des substances prioritaires (pesticides, métaux et HAP) et pistes pour le futur

SESSION B : Développement d'outils innovants de prélèvement et d'analyse

N. Mazzella (Cemagref), C. Miège (Cemagref), M. Coquery (Cemagref), J-P Ghestem (BRGM), C. Gonzalez (Ecole des Mines d'Alès), J-L Gonzalez (IFREMER), B. Lalère (LNE), S. Lardy-Fontan (LNE), B. Lepot (INERIS), D. Munaron (IFREMER), C. Tixier (IFREMER), A. Togola (BRGM)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Types d'échantillonneurs passifs

INORGANQUES

ORGANIQUES

Echantillonneurs passifs

DGT (métaux labiles)



SLMD (métaux labiles)

SPMD, LDPE ($\log K_{ow} \geq 3$)



MESCO, SBSE ($\log K_{ow} \geq 3$)

POCIS ($\log K_{ow}=1-4$)



Chemcatchers
($\log K_{ow}=1-4$ et ≥ 3)



Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

INORGANIKES

1^{ère} loi de Fick



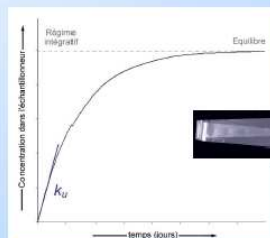
$$C = \frac{M \times (\Delta g + \Delta x)}{D \times t \times A}$$

Fraction labile < fraction dissoute

Nombreuses données
(constantes de diffusion D, etc.)

ORGANIKES

Cinétique du 1^{er} ordre



Fraction outil-disponible ≤ fraction dissoute

Nombreuses données pour les SPMD (taux d'échantillonnage R_s, approche PRC)

Moins avancé pour l'échantillonnage des composés polaires (POCIS & Chemcatchers)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Intérêt et limites des échantillonneurs passifs

Sans étalonnage

- Information qualitative (screening, limites de détection très basses)
- Différences relatives entre sites et/ou au cours du temps
- Accès à la fraction dissoute/labile (biodisponibilité ?)
- Couplages avec les bioessais

Avec étalonnage

- Échantillonnage intégré assez long (jusqu'à 30 jours)
- Estimation des concentrations moyennes dans l'air, sédiments et **eaux**

Limites connues

- Échantillonnage + ou – partiel de la fraction dissoute
- Influence des conditions environnementales (vitesse du courant, T° et biofouling)

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Objectifs de l'essai interlaboratoire



- Evaluation de différents outils d'échantillonnage intégratifs pour la mesure des contaminants dans les eaux de surface (douces et marines)
- Exercice collaboratif pour évaluer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance DCE (HAP, pesticides, métaux)
- Essai de validation entre laboratoires experts (*étude de la dispersion*)
- Valorisation et diffusion ultérieure vers laboratoires prestataires et donneurs d'ordre

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Sites retenus et planning



Eaux marines	Thau (Hérault)	
Eaux douces	Beillant (Charente maritime)	
	Ternay (Rhône)	

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Sites retenus et planning



Eaux marines	Thau (Hérault)	26 avril-10 mai HAP, métaux et pesticides		
Eaux douces	Beillant (Charente maritime)		27 mai-10 juin Pesticides	
	Ternay (Rhône)			10 juin-1 ^{er} juillet HAP et métaux

Mesures de référence : échantillonnage ponctuel (bihebdomadaire), brut et dissous

Acquisition de métadonnées : physico-chimie, vitesse du courant, T°, etc.

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Molécules et durées d'exposition

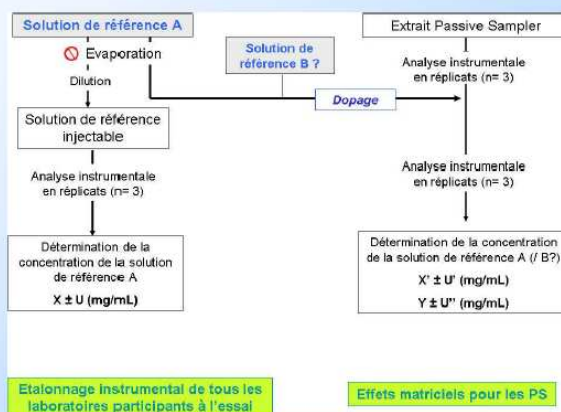


- Métaux (8) : Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Cr
- HAP (16) : les 16 prioritaires EPA
- Pesticides (16) : atrazine, simazine, terbutylazine, DEA/DET/DIA, diuron, isoproturon, linuron, DCPU/DCPMU, IPPU/IPPMU, alachlor, acetochlor, metolachlor



Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

- Echantillonneurs passifs exposés in situ en triplicats
- Blancs analytiques et terrain
- Solutions de référence pour l'étalonnage et les effets matriciels (LNE)



Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

Participants

	Pesticides	HAP	Métaux
Thau	7	10	6
Beillant	10		
Ternay		15	9

Participants : différents laboratoires français (BRGM, EDF, LPTC,...) et étrangers (Norwegian Institute for Water Research, T.G. Masaryk Water Research Institute, Université de Cagliari ,...)

☞ Au total : 20 laboratoires participants

Journées Micropolluants Aquatiques ONEMA - 12 mars 2010

- Gestion des données et traitement statistique des résultats (INERIS)
- Rapport ONEMA et diffusé via Aquaref
- Séminaire de restitution de l'essai (début 2011)
- Article dans un journal de rang A
- *Poursuite intercomparaison avec substances émergentes en 2011 (NORMAN)*
- *Prénormalisation par outil/famille de substances (≠ ISO/DIS 5667-23), intercomparaison des méthodes d'étalonnage et transfert à terme vers les laboratoires prestataires...*

ANNEXE 3 : Document descriptif des contrôles qualité et des protocoles à suivre pour leur mise en place

Instructions for Quality Control PASSIVE SAMPLERS INTERLABORATORIES COMPARISON - Quality assurance and Quality control

Each participant will implement its own laboratory quality control during field deployment and retrieval and during the laboratory analytical procedure. In addition, the organization committee will send two QC solutions : one “instrumental control” solution and one “matrix effects” solution. Participants are asked to return a form acknowledging receipt of the samples and to advise the coordinator if any obvious damage had occurred to the vial during shipping.

The QC solutions will be provided in amber glass vials for organic compounds and in HDPE vials for inorganic compounds. As soon as possible after receipt and subsequently after opening, they should be stored, out of direct sunlight, at -18°C for organic compounds and at 4°C for inorganic compounds. The vials should be equilibrated to ambient temperature prior to opening and use.

Participants are asked to apply the methods and procedures they would normally use in their laboratory to determine concentration of analytes in the “instrumental” and “matrix effect” solutions.

1. Instrumental Control (IC) solution

1.1 Description of the IC solution

Each participant will receive an IC solution. There is one IC solution per class of pollutants - pesticides, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAHs and metals. Generic informations are given in the following table (Table 1).

Table 1 : Sum-up on the IC solutions

	SOLUTION “PESTICIDES ≈ 2 µg/mL”	SOLUTION “PAHs ≈ 2 µg/mL”	SOLUTION “ METALS “INSTRUMENT CALIBRATION”≈ 1µg/L in Nitric acid 2%
List of compounds	Atrazine, Simazine, DEA, DIA, Diuron, Isoproturon, Alachlore Metolaclor Acetochlor	Fluorene, Acenaphthene, Benzo (a) Pyrene, Benzo (b) Fluoranthene, Benzo (g, h, i) Perylene, Benzo (k) Fluoranthene, Indeno (1,2,3-cd) Pyrene, Naphtalene, Fluoranthene, Anthracene	Cadmium, Nickel, Lead, Zinc, Copper, Manganese, Cobalt, Chromium
Solvent	Acetone	Acetone	Nitric acid (2 %)
Range of concentrations	2 µg / mL individual	2 µg / mL individual	1 µg / L individual
Typical volume	1 mL	1 mL	100 mL

1.2 Instructions for use

For pesticides and PAHs: participants are asked to realize a 1/100 dilution with the appropriate solvents of injection. Participants are asked not to evaporate the IC solutions. A recommended minimum sample size of IC solution of 50 µL must be used for each analysis sample. Implementation of gravimetric controls is encouraged. If volumetry is the selected approach, materials should be verified and calibrated. Injection in the instrumental system has to be done in 4 replicates.

For metals : participants are not asked to dilute the IC solution. It is directly injected in the instrumental system in 4 replicates

2. Matrix Effects (ME) solution – (only for pesticides and PAHs)

2.1 Description of the ME solution

Each participant will receive 1 mL of a ME solution. There is 1 ME solution per class of pollutant - pesticides, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Generic information are given in the following table (Table 2).

Table 2 : Sum-up on the ME solutions

	SOLUTION « PESTICIDES 5 µg/mL »	SOLUTION «PAH 5 µg/mL »
List of compounds	Atrazine, Simazine, DEA, DIA, Diuron, Isoproturon, Alachlore Metolaclor Acetochlor	Fluorene, Acenaphthene, Benzo (a) Pyrene, Benzo (b) Fluoranthene, Benzo (g, h, i) Perylene, Benzo (k) Fluoranthene, Indeno (1,2,3-cd) Pyrene, Naphtalene, Fluoranthene, Anthracene
Solvent	Acetone	Acetone
Range of concentrations	5 µg/mL individual	5 µg/mL individual
Typical volume	1 mL	1 mL

2.2 Instructions for Use

This quality control is optional but nevertheless encouraged. It consists in a standard addition for only 1 on the 3 exposed passive samplers.

Participants are asked to spike a part of the extracts of this passive sampler that was exposed, with the “ME” solution. Spiking is done just after extraction and purification. Participants are encouraged to attempt a concentration highest by a factor of 2 by comparison to the initial concentrations of analytes in the extract. Implementation of gravimetric controls is encouraged. If volumetry is the selected approach, materials should be verified and calibrated.

Injection in the instrumental system has to be done in 4 replicates.

ANNEXE 4 : Codes d'accès et Instructions en vue de la saisie en ligne des résultats par les participants (en anglais)

LABORATORY NAME

Laboratory: «Nom_du_laboratoire»
 «adresse_1»
 «Adresse_2» «BP»
 «CP» «ville»
 «Pays»

Contact name: «Nom_Prénom_du_correspondant_1»

You participate to the following interlaboratory trial :

10_PS_Questionnaire : «PS_QUESTIONNAIRE»
 10_Pesticides_Beillant : «Participe_à_EIL_Beillant_Pesticides»
 10_Metals_Ternay : «Participe_à_EIL_Ternay_Métaux»
 10_PAH_Ternay : «Participe_à_EIL_Ternay_HAP»
 10_Pesticides_Etang_Thau : «Participe_à_EIL_étang_de_Thau_Pesticides»
 10_Metals_Etang_Thau : «Participe_à_EIL_étang_de_Thau_Métaux»
 10_PAH_Etang_Thau : «Participe_à_EIL_étang_de_Thau_HAP»

If you test more passive samplers per parameter, you will receive multiple login.

REPORTING OF THE RESULTS

A website dedicated to the interlaboratory trial has been established by INERIS : www.ineris.fr/eil/passivesamplers.php.

In order to report the results of the trial, you will need to log on the website with your personal login and password. Please respect the words you have been given.

All the information you need is given in the following table:

Your laboratory Identification number	«N_didentification_du_laboratoire»
Your login	«Identifiant_Max_30_car»
Your password	«Mot_de_passe»
Caution : In order to ensure the confidentiality of the results of each participant to the trial, the "laboratory identification number" is personal and confidential. Would you please be not to take on for the other. It should be reminded in any exchange with the coordinator of the trial and will be used in the final report.	

If you lose your password, you will receive a new one sending an e-mail by the link "Forgot your password?". Please complete all of the information.

Once connected, the results of each different trial must be reported in the appropriate "results form" selecting the appropriate trial in the following menu:

- 10_PS_Questionnaire
- 10_Pesticides_Beillant
- 10_Metals_Ternay
- 10_PAH_Ternay
- 10_Pesticides_Etang Thau
- 10_Metals_Etang Thau
- 10_PAH_Etang Thau

DEADLINE FOR SUBMITTING RESULTS

The deadline for the transmission and validation of your results is : 15/09/2010

This date will be reminded on the website when you are connected.

EXPRESSION OF THE RESULTS

Any result reported as a LOQ ($< X$ unit) will not be considered in the statistical treatment. The organiser will discard these data when establishing the references values.

The results shall be expressed in ng/L with 2 digits, e.g (for example: 31.24 ng/L or 127.42 ng/L).

The decimal separator is the point.

Units are :

	Matrix	Quality Assurance
organic compounds	• ng/sampler • ng/cm² • ng/L	• ng/L
inorganic compounds	• ng/sampler • µg/L	• µg/L

All the complementary information related to the analytical procedure should be given in the "comments" section, for example, the date of the extraction of field blank and real samplers, difficulties during the analysis...)

It is allowed for the laboratory not to provide a result for a given parameter or the solution B (Quality Assurance). In this case, please do not complete the section.

TRANSMISSION OF THE RESULTS

The results shall be reported electronically on this website with respect to the requested units and the number of digits.

A FAQ is available on the website to help you for the reporting of the results.

Once the reported results are validated, you will receive a receipt by e-mail, confirming that the validation of your results to the interlaboratory trial has been registered.

Once the results are registered in the database, they are not directly amendable on the website. All modifications shall be requested by mail.

