

S'APPROPRIER LES PRINCIPES DE L'ANALYSE DES ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS (EIP)

OBJECTIFS GENERAUX

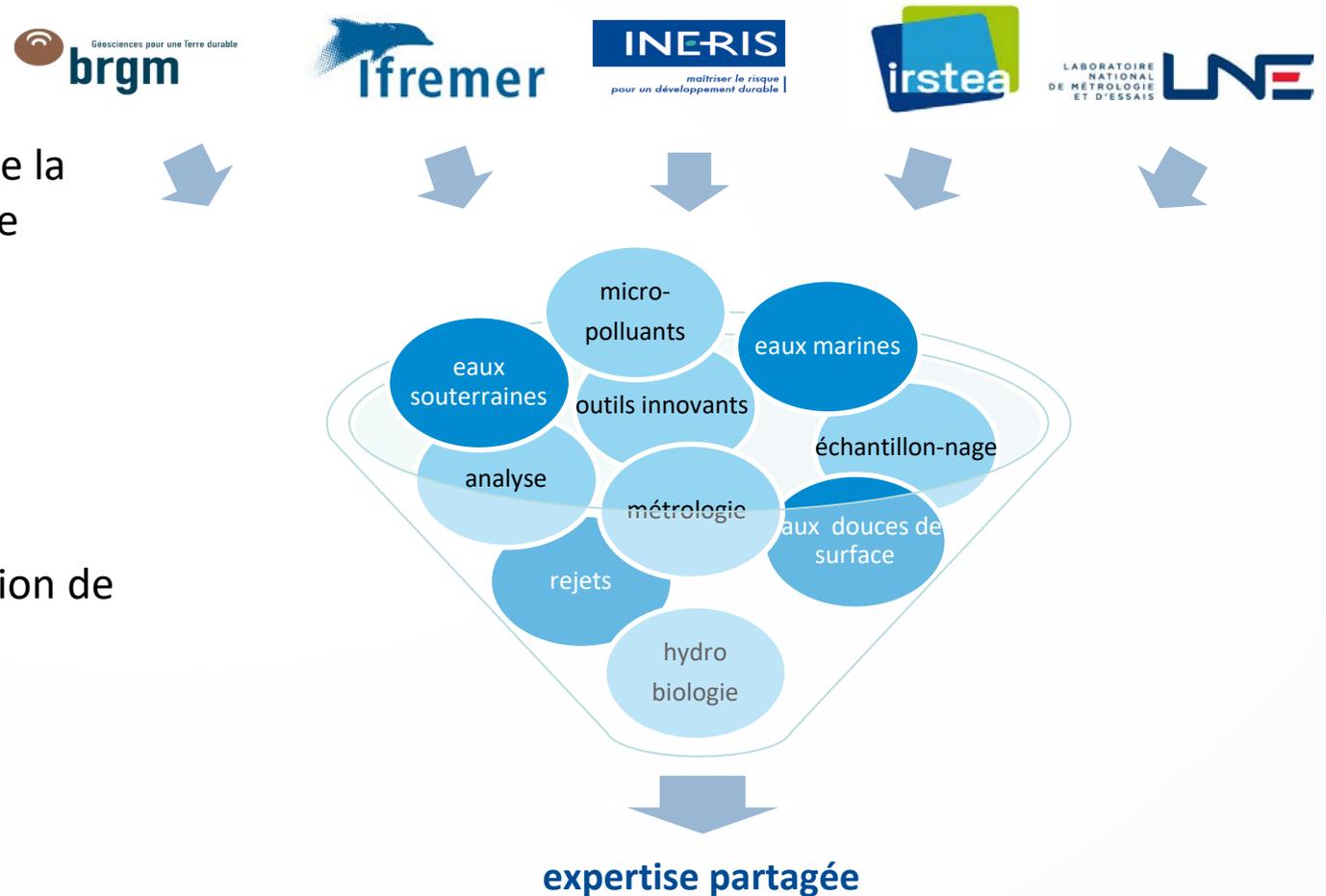
Préparer l'ensemble des opérateurs impliqués dans la surveillance à la mise en œuvre EIP

Construire les formations de demain

- Sophie LARDY-FONTAN _ LNE
- Anne TOGOLA _ BRGM
- Jean-Philippe GHESTEM _ BRGM
- Jean-Louis GONZALEZ _ IFREMER
- Ian ALLAN _ IFREMER/NIVA
- Baptiste MATHON _ Irstea
- Aymeric DABRIN _ Irstea

Consortium scientifique et technique, laboratoire « sans murs » créé en 2007

- Expertise au service de la pertinence et de la qualité de la donnée de surveillance chimique et biologique, dans le cadre des programmes de surveillance, en appui de la politique nationale
 - Élaborer des méthodes relatives aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse
 - Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance
 - Représenter la France dans des groupes d'experts européens (dont normalisation)
- Soutien du MTES et de l'AFB



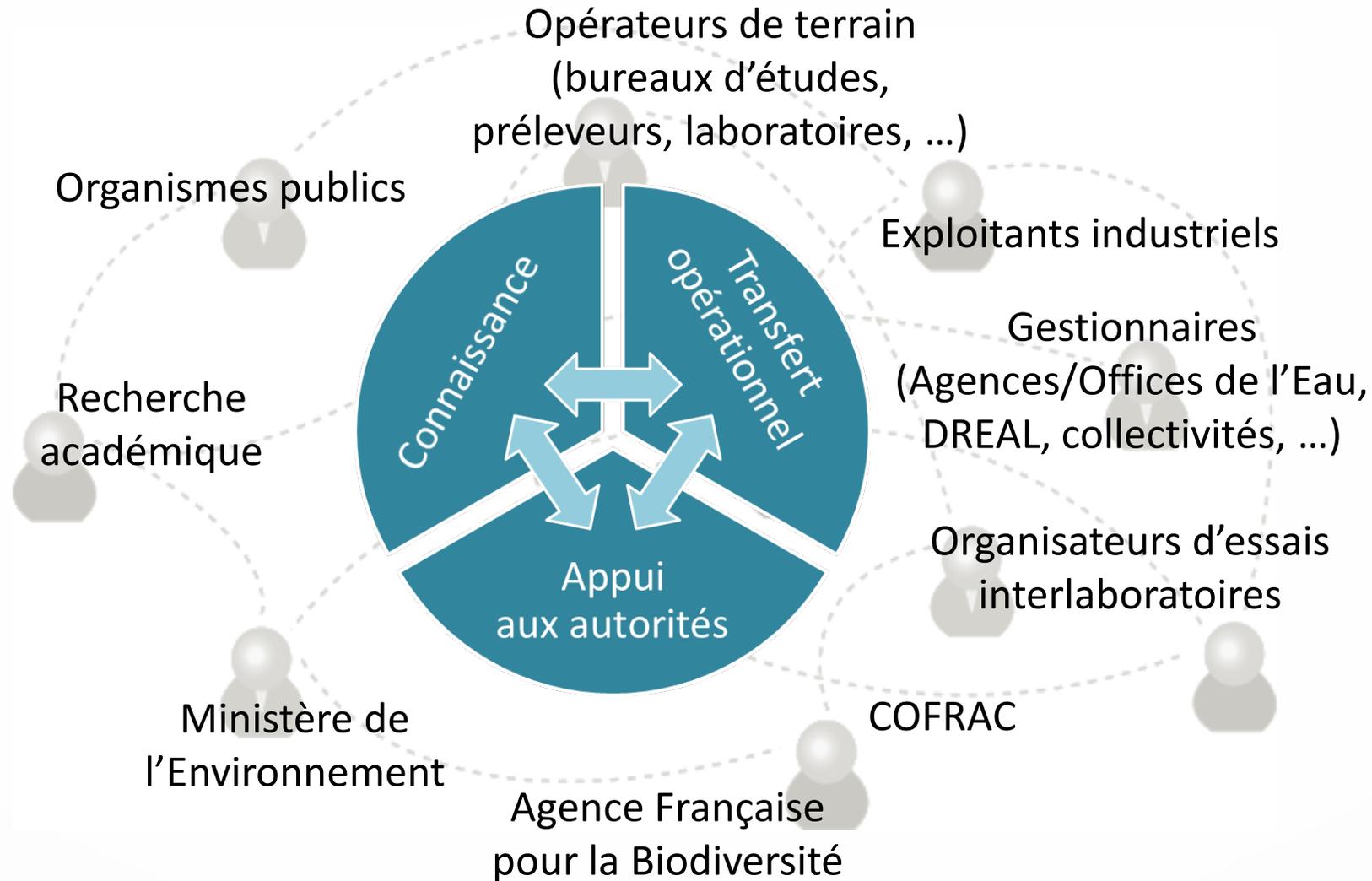
5 établissements complémentaires



2 domaines	
4 types de milieux/matrices	eaux de surface continentales
	eaux littorales et de transition
	eaux souterraines
	rejets canalisés
	bioindication
	surveillance chimique



Des activités à l'interface entre les acteurs de la surveillance

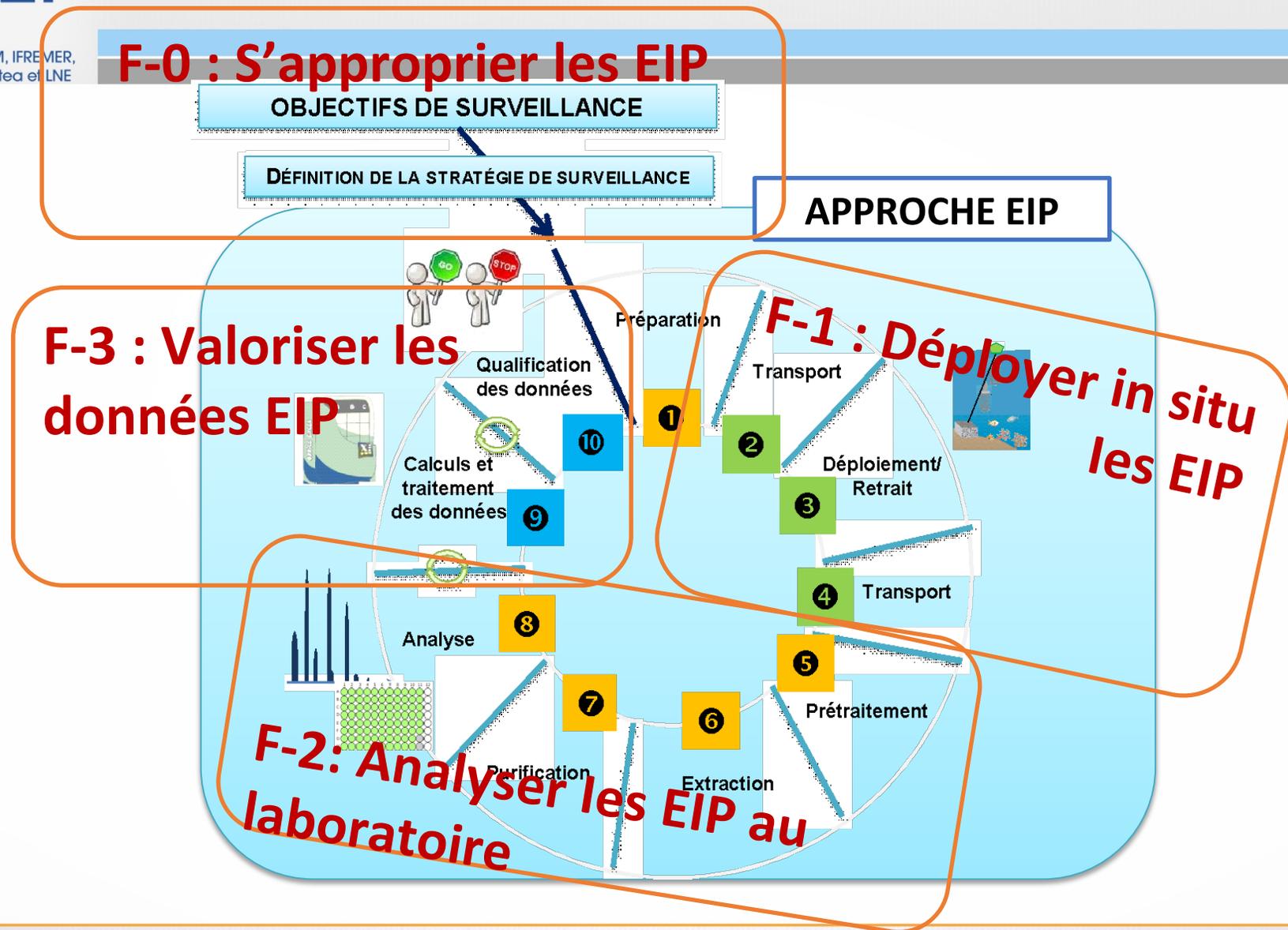


Evaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques

1^{ère} action : Démontrer in situ l'intérêt de déployer des EIP pour la surveillance dans les milieux aquatiques de substances réglementées (avec NQE_{eau}).

2^{ème} action : Organiser les principes d'une surveillance EIP de la qualité chimique des masses d'eau notamment en sensibilisant les acteurs de la surveillance aux EIP classiques.

☞ Cette démonstration *in situ* bénéficie aujourd'hui de la dynamique de mise en place du réseau de surveillance prospective



- Connaître les principes théoriques de l'échantillonnage intégratif passif (rappel)
- Savoir préparer des EIP avant le déploiement
- Analyser des EIP et restituer des données fiables
- Etre capable d'émettre un avis critique sur la pertinence des données acquises et des contrôles qualité associés

↪ **Alternance de théorie et d'exercices pratiques**

Bien noter que :

- “Formation pilote”
- Votre retour est souhaité

Petite synthèse : EIP pour surveillance

➤ Un enjeu de «connaissance»

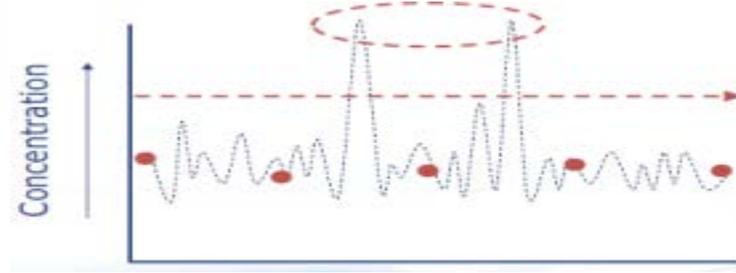
- ✓ Evaluer « au plus vrai » la qualité des masses d'eaux, l'Etat Chimique
- ✓ Obtenir un échantillonnage plus représentatif (dans le temps)
- ✓ Fréquences de détection/substances majoritaires (cartographier les pressions)
- ✓ Suivi de tendance, amélioration de la qualité après mise en œuvre de mesures correctives

➤ Un enjeu du rapportage de l'Etat Chimique et Ecologique

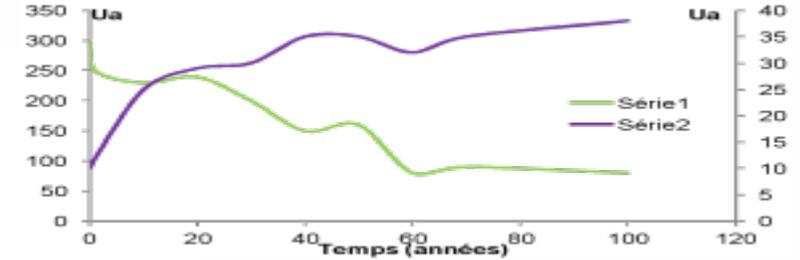
- ✓ Atteindre les limites de quantification (LQ) acceptables (suivant les exigences de la directive européenne 2009/90/CE, dite «QAQC»)
 - ➔ Capacité à répondre aux exigences réglementaires relatives aux Normes de Qualité Environnementale (NQE moyenne annuelle)?
- ✓ NQE concentration maximale admissible non applicable avec les échantillonneurs passifs



Supports alternatifs de surveillance de la qualité des milieux



Suivi de la qualité des milieux (échelle de temps courte)



Evaluation de tendances (échelle de temps moyenne)

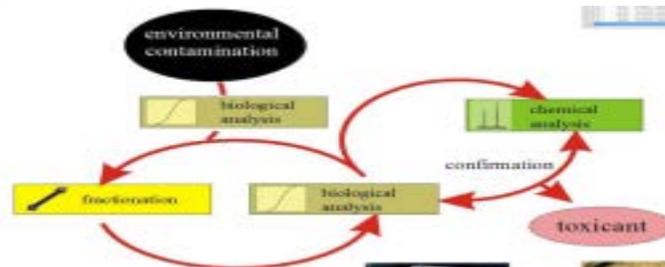
EIP

○ composés organiques

● composés inorganiques



**Screening
Analyse prospective**

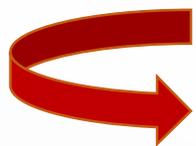


Evaluation des risques



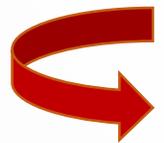
**Specimen Banking
Analyse rétrospective**

- ❑ Echantillonnage dans des endroits éloignés
- ❑ Evite l'échantillonnage de grands volumes d'eau ⇔ ↘ coûts pour le transport et le stockage
- ❑ ↘ LQ/LD ⇔ si présence avérée :
 - Développement d'approche analytique spécifique
 - Nouveau support de surveillance : biote
- ❑ ↗ stabilité des composés ⇔ stockage prolongé dans des conditions contrôlées, analyse en batch, banque d'échantillons
- ❑ ↗ qualité de l'information : diminution de l'influence de la contamination blanc, meilleure représentativité



Amélioration qualité surveillance

- Evaluer la présence ou l'absence de substances en conjonction avec le contrôle d'enquête
- Suivi en tendance
- Identification des sources de pollution : sources intermittentes ou extrêmement faibles

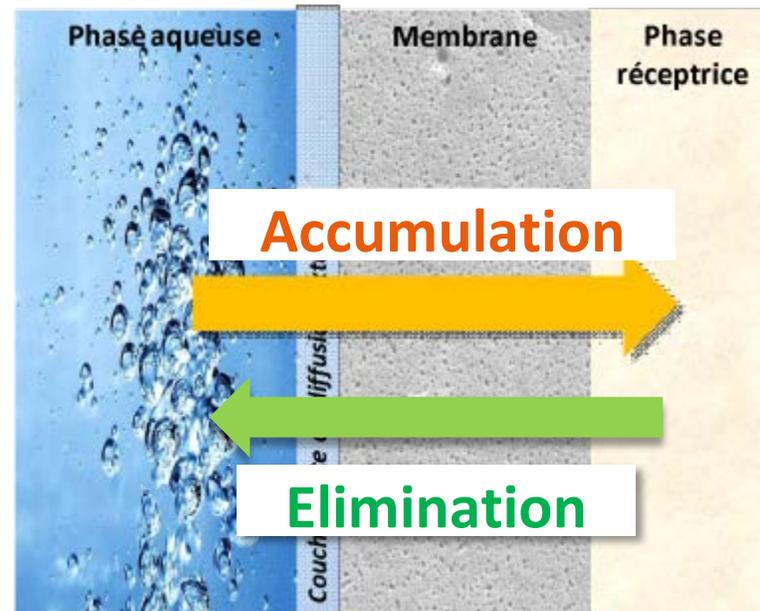


Informations complémentaires permettant d'améliorer les programmes de mesures (POM) mis en œuvre dans les plans de gestion des bassins hydrographiques

- Confusion au sujet de la pléthore de méthodes et de formats d'EIP qui sont de plus en plus présents dans la littérature
- Peu d'EIP commercialement disponibles
- Absence de consensus sur:
 - ✓ Accréditation (et agrément)
 - ✓ Bancarisation (SANDRE, etc.)
 - ✓ Guide technique pour la sélection de PSM et la normalisation norme ISO 5667-23 (2011)
- Expérience limitée dans l'utilisation et l'analyse des EIP par les laboratoires de routine
- Incertitude sur le coût par rapport aux bénéfices de leur utilisation dans des contextes de prise de décisions réglementaires
- Manque de compréhension des avantages et limites des EIP par rapport aux méthodes traditionnelles d'analyse par les donneurs d'ordre /décideurs
- DCE : eau totale pour les contaminants organiques < 0,45 µm métaux**

Les grands principes théoriques de l'échantillonnage intégratif passif

- Outils, généralement de petite dimension, qui permettent d'obtenir une **concentration en contaminant "intégrée" dans le temps**, c'est-à-dire **moyennée sur la durée d'exposition**
- Ils sont exposés dans le milieu à échantillonner de quelques jours à quelques mois puis analysés en laboratoire.



- Aussi communément appelés "**échantillonneurs passifs**" car l'échantillonnage se fait par diffusion chimique passive, i.e. **sans apport d'énergie**

POCIS

$$0 \leq \log Kow \leq 4$$



- > **Pesticides polaires** (*atrazine, isoproturon, terbutryne, ...*)
- > **Hormones** (*estrone, 17-alpha-ethinylestradiol, 17-bêta-estradiol, ...*)
- > **Pharmaceutiques** (*diclofénac, sulfaméthoxazole, kétoprofène, ...*)
- > **Alkyphénols** (*nonylphénols, octylphénols, ...*)
- > **Organophosphorés** (*diméthoate, ...*)

DGT



- > **Métaux et métalloïdes** (*cadmium, plomb, nickel, chrome, cuivre, zinc ...*)
- > **Arsenic (DGT spécifique)**
- > **Mercure**

Membrane silicone

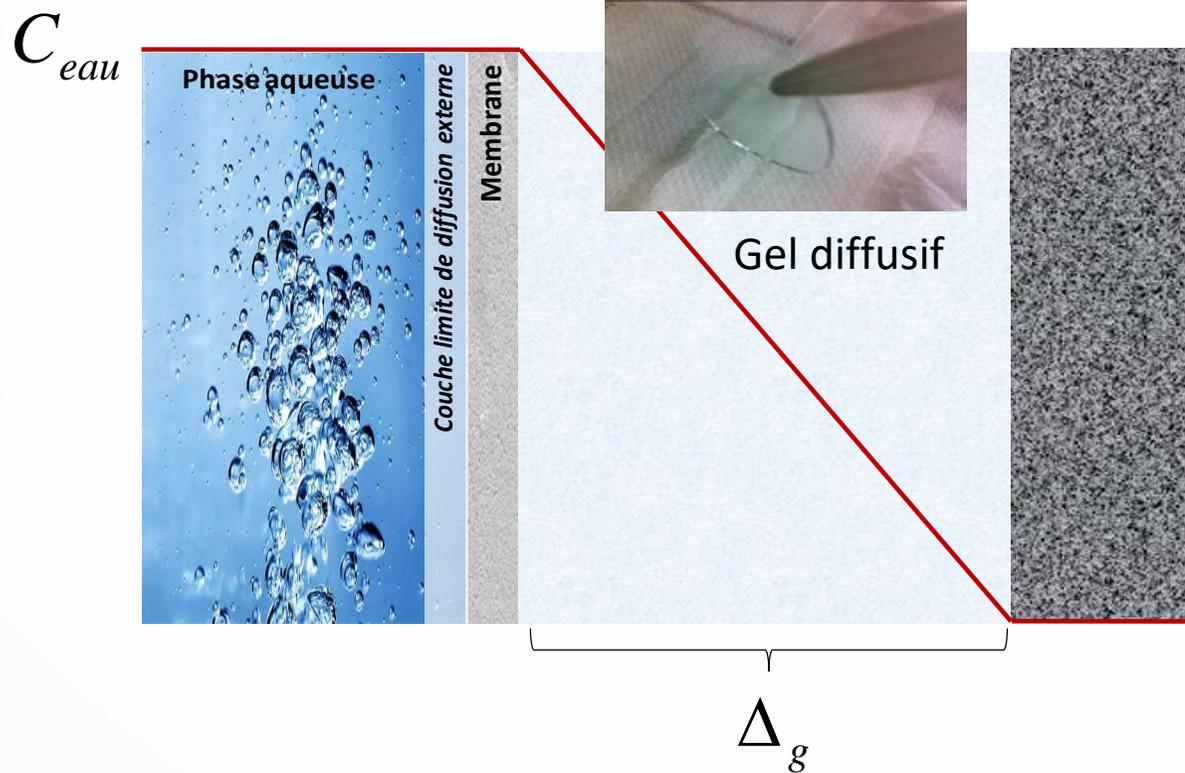
$$3 \leq \log Kow \leq 10$$



- > **Pesticides organophosphorés, organochlorés** (*chlorfenvinphos, DDT, endosulfan, heptachlore, ...*)
- > **Organométalliques** (*composés du tributylétain*)
- > **HAPs** (*anthracène, fluoranthène, naphthalène, ...*)
- > **PCBs** (*polychlorobiphényle 101, 118, 138, ...*)

DGT®

Diffusive gradients in thin films

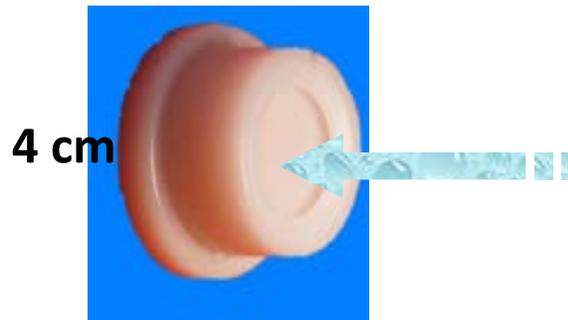


$$C_{eau} = \frac{M_{s(t)} \cdot \Delta_g}{D_g \cdot A \cdot t}$$

- C_{eau} concentration dissoute dans l'eau
- $M_{s(t)}$ quantité accumulée après durée t
- Δ_g épaisseur gel diffusif
- D_g constante de diffusion métal dans le gel
- A surface d'échange/aire exposée

DGT®

Diffusive gradients in thin films



Diffusion des éléments (fraction «labile»)
Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn...
Hg
As

- Différents DGT : phase réceptrices spécifiques aux différents éléments
- 2 types de gel de porosité différente mais le plus générique est l'open pore

Zhang & Davison, Anal Chem (1995)

DGT®

Diffusive gradient in thin films

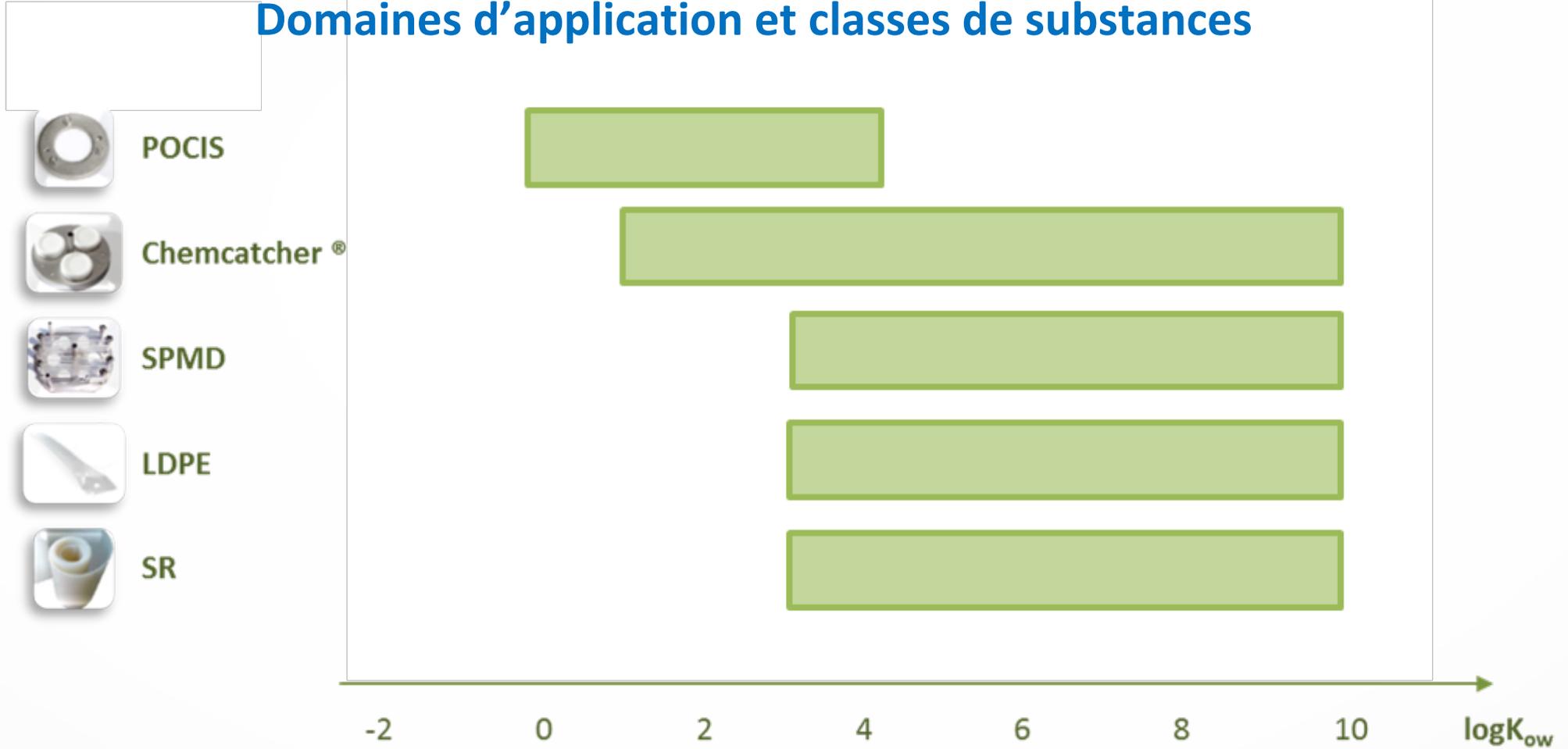
Avantages

- Commercialement disponibles
- Procédures standardisées, fichiers de calculs, constantes disponibles
- Modèle simple et robuste, outil quantitatif

Limites

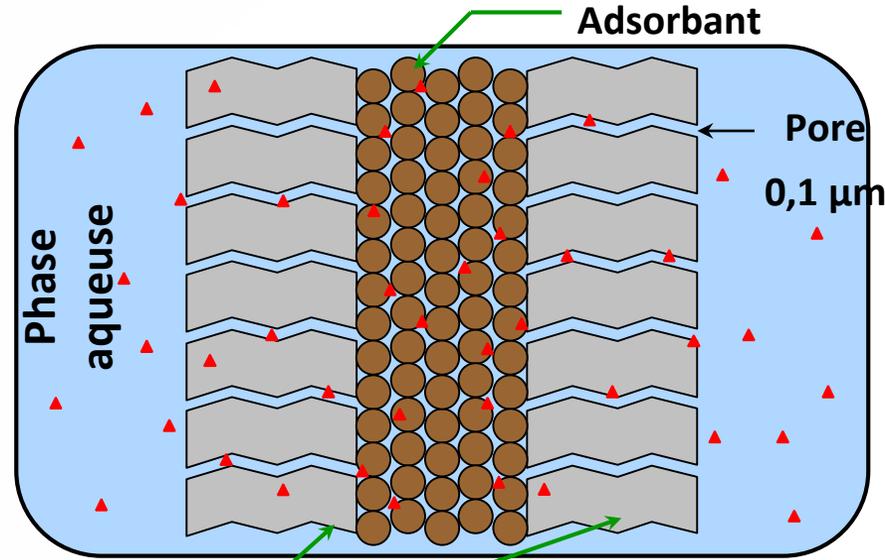
- Différentes configurations :
 - ✓ Au niveau de la porosité (impact sur la fraction échantillonnée)
 - ✓ Au niveau de la phase réceptrice (spécifique cations, mercure, arsenic...)
- Constantes disponibles pour un nombre restreint d'éléments
- Fraction échantillonnée non DCE compatible (fraction «labile»)

Domaines d'application et classes de substances

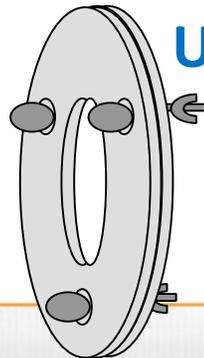


Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)

Développé par US Geological Survey



Membranes
 Épaisseur ~ 130 µm
 Taille de pores ~ 0,1 µm



Utilisé dans les programmes de surveillance par US E.P.A et en Europe (GB,...)

Alvarez et al., ETC (2004)

POCIS[®]

Polar Organic Chemical Integrative Sampler

✓ Dispositifs commercialement disponibles (“PHARM”, “PEST”, “Glyphosate”)



➤ **Limites**

✓ Procédures “standardisées,” fichiers de calculs, constantes ⇨ plus ou moins disponibles

✓ Modèles cinétiques et domaine d’application définis de façon empirique à ce stade (et cinétique composé-dépendante)

✓ Outils encore considérés comme semi-quantitatifs

✓ Fraction échantillonnée non strictement DCE compatible (≈ Substances hydrophiles, principalement présentes en phase dissoute)

Semi-permable membrane device (SPMD) :

Système biphasique

- ✓ Dispositif développé par l'USGS (Huckins et al., 1993)
- ✓ Fragilité pour manipulation et exposition « in situ »
- ✓ Complexité des modèles cinétiques du fait de la conception biphasique de l'outil (membrane polyéthylène renfermant de la trioléine), purification/élimination de la trioléine,...)



⇒ **Développement de systèmes monophasiques**

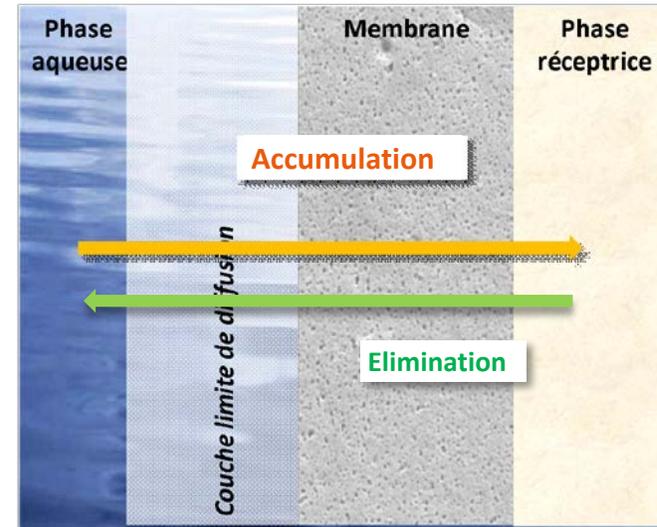
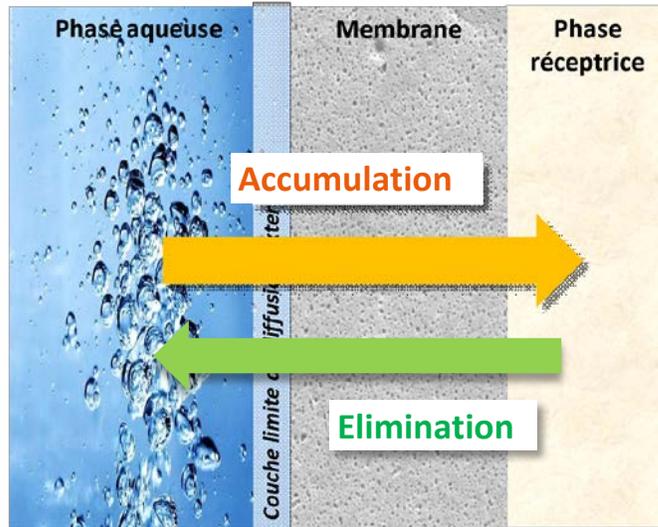
Type membrane polyéthylène ou silicone

- ✓ Facilité de manipulation, de préparation
- ✓ Modèles cinétiques plus simples et plus robustes
- ✓ Non commercialement disponible mais le plus utilisé/étudié par les équipes de recherche en Europe

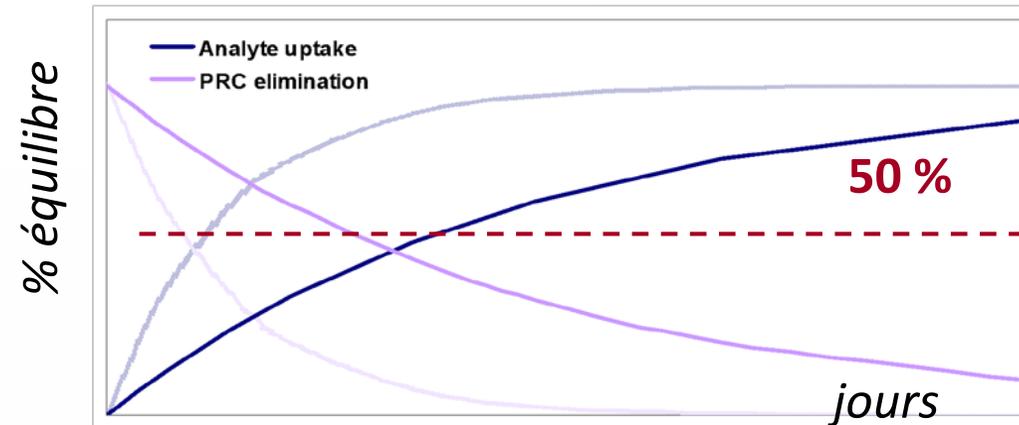


	SPMD	Membrane silicone
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Commercialement disponibles ✓ Procédures “standardisées”, fichiers de calculs, constantes disponibles ✓ Déployés depuis 20 ans par l’EPA 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Manipulation aisée ✓ Modèles cinétiques robustes, constantes disponibles ✓ Existence de CIL
Limites	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Fiabilité des modèles cinétiques remise en cause ✓ Fragilité pour manipulation et exposition « in situ » ✓ “Sélectivité” du polyéthylène ✓ Etapes de purifications complexes ✓ Fraction échantillonnée non DCE compatible 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Variabilité des matériaux (nombreux fournisseurs) ✓ Constantes disponibles pour un nombre restreint de substances ✓ Préparation avant déploiement complexe ✓ Procédures et fichiers de calculs à “standardiser “ ✓ Fraction échantillonnée non DCE compatible

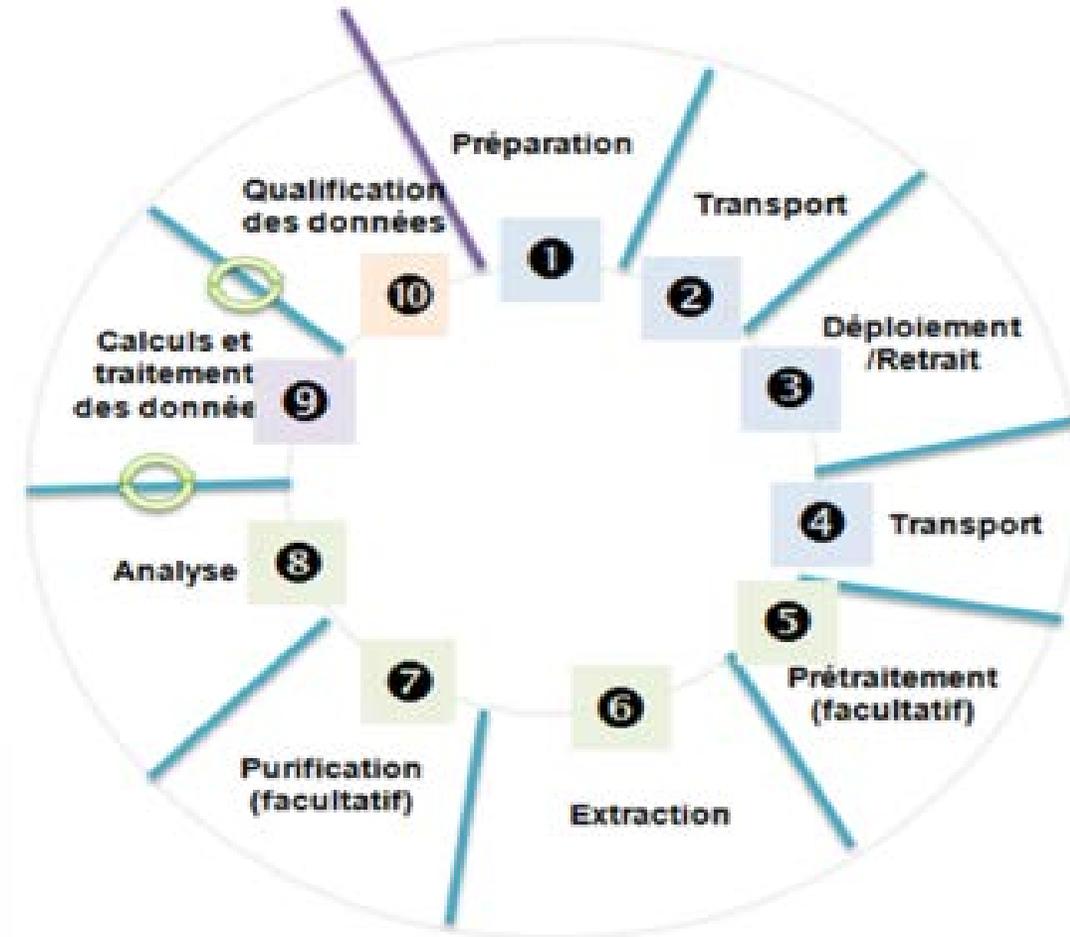
APPROCHE PRC : PERFORMANCE REFERENCE COMPOUND



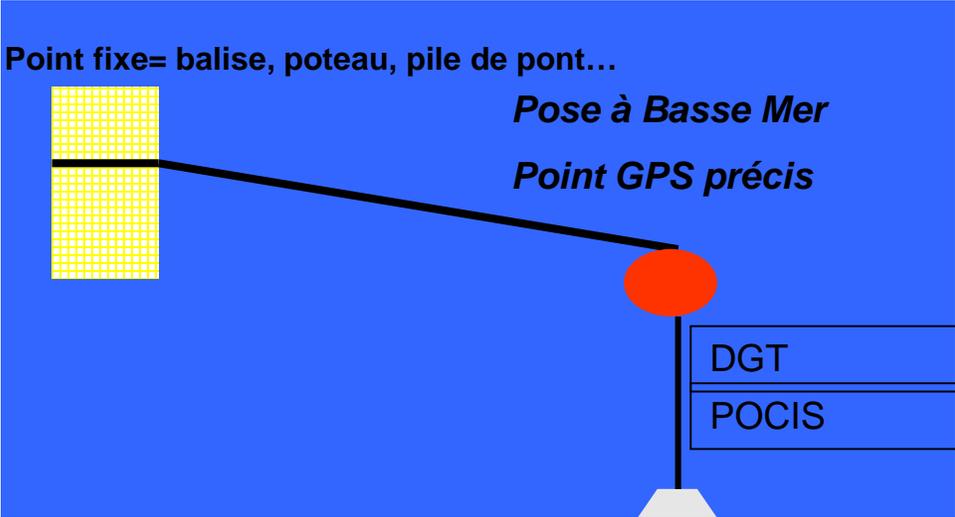
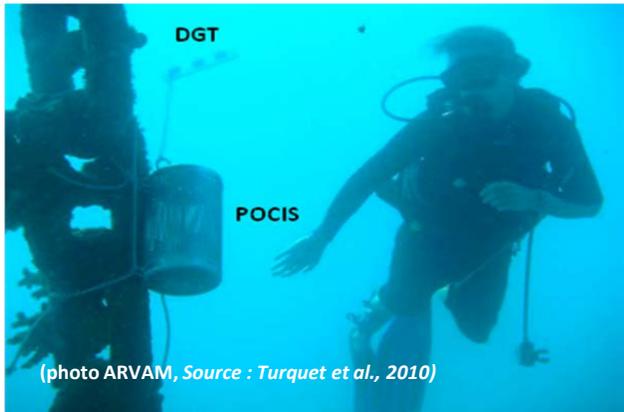
- PRC ≈ étalons internes de la phase d'échantillonnage, absents du milieu et "analogues" aux composés accumulés
- ⇒ Le taux d'élimination va permettre de recalculer R_s *in situ*



- Organisation légèrement différente des mesures par échantillonnage ponctuel
 - ✓ Le résultat nécessite des données issues :
 - ✓ Du laboratoire : quantité dans l'outil
 - ✓ Du terrain : période d'exposition, température, ...
- Nécessité d'une coordination, communication, renforcée entre les différents acteurs
 - ✓ Notamment dans une période de démarrage de ce type de surveillance
- Proche dans l'organisation de chaînes de mesure pour la surveillance de l'air



Quelques illustrations de déploiement en milieu marin



Eaux de surface



© Irstea



© Irstea



© Irstea

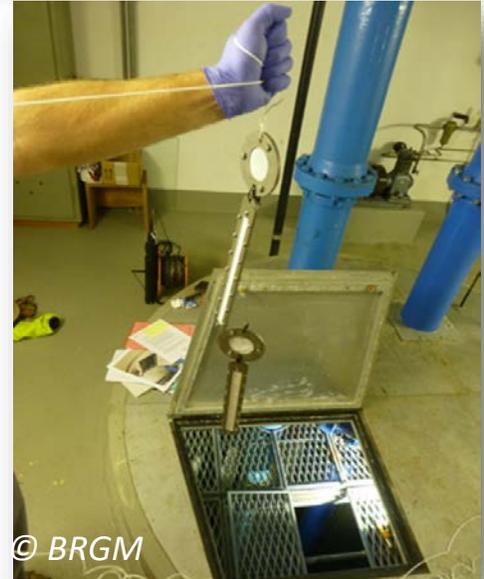
Eaux souterraines



© BRGM



© BRGM



© BRGM

- Besoin d'adaptation pour les laboratoires variables selon les EIP considérés et les substances
 - Pas de normes spécifiques

➤ POCIS

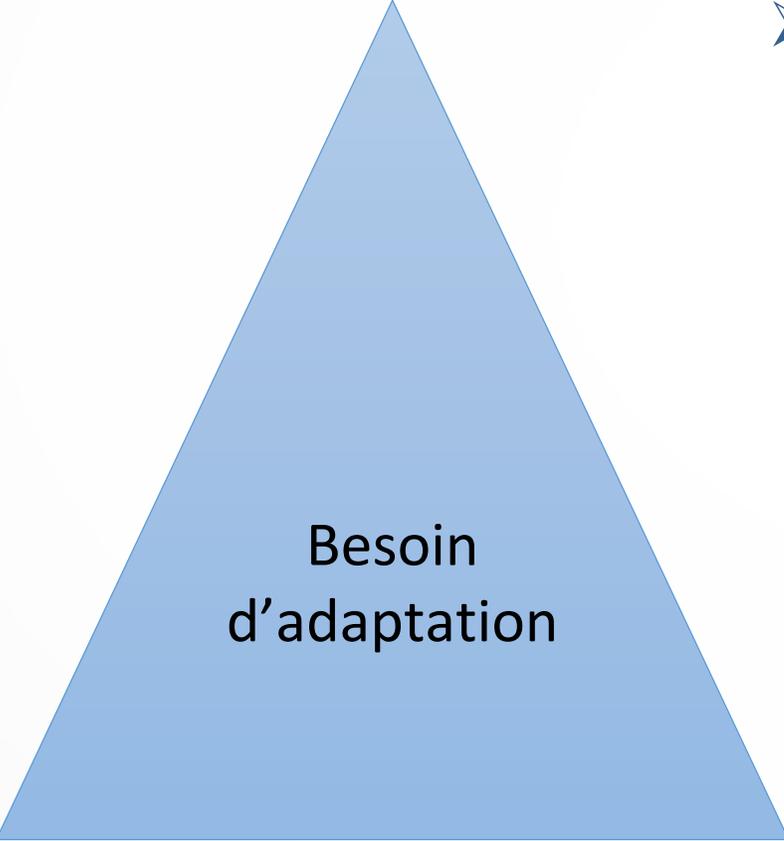
- ✓ Principe de l'extraction en phase solide déjà maîtrisé par les laboratoires
- ✓ Analyse conventionnelle pour les laboratoires
- ✓ Vigilance sur les effets matriciels et l'usage d'étalons internes

➤ DGT

- ✓ Principe de l'analyse déjà maîtrisé dans les laboratoires (ICP/MS)
- ✓ Extraction simple mais peu pratiquée

➤ Membranes

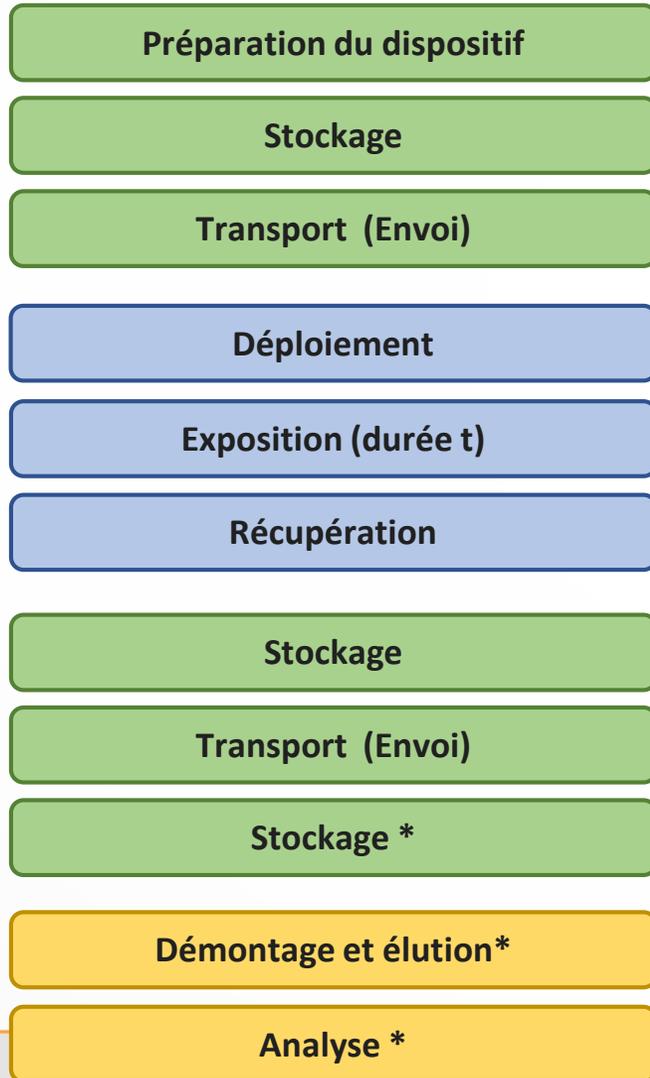
- ✓ Nécessitera le plus d'adaptation par les laboratoires
- ✓ Nécessite des étapes de préparation avant déploiement complexes
- ✓ Processus d'extraction et de purification longs et fastidieux,
- ✓ Vigilance : PRC vs Etalons internes



Besoin
d'adaptation

Contrôles qualité

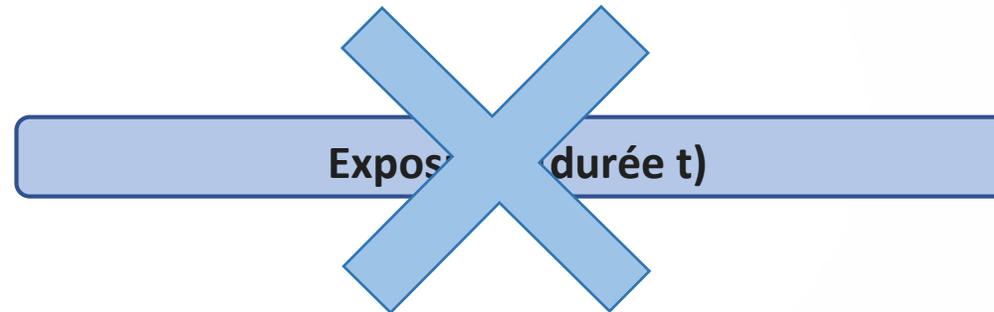
- **Enjeux communs à ceux de l'analyse conventionnelle**
 - ⇒ Conditionne l'exploitabilité et la qualité des données
- Mettre en place les bonnes pratiques au niveau prélèvement et analyse laboratoire telles que définies dans les normes ou les guides AQUAREF
- Outils QC : Blancs, Réplicats, Contrôles positifs, Contrôles externes de la qualité
 - ⇒ Certains points spécifiques EIP
 - A dimensionner selon
 - ✓ Risques substance/EIP
 - ✓ Objectifs de l'étude
 - A intégrer dès la conception initiale de l'étude



➤ Contamination des dispositifs

⇒ Contrôle à l'aide de "blancs" : différents niveaux de blancs / enjeux de contamination

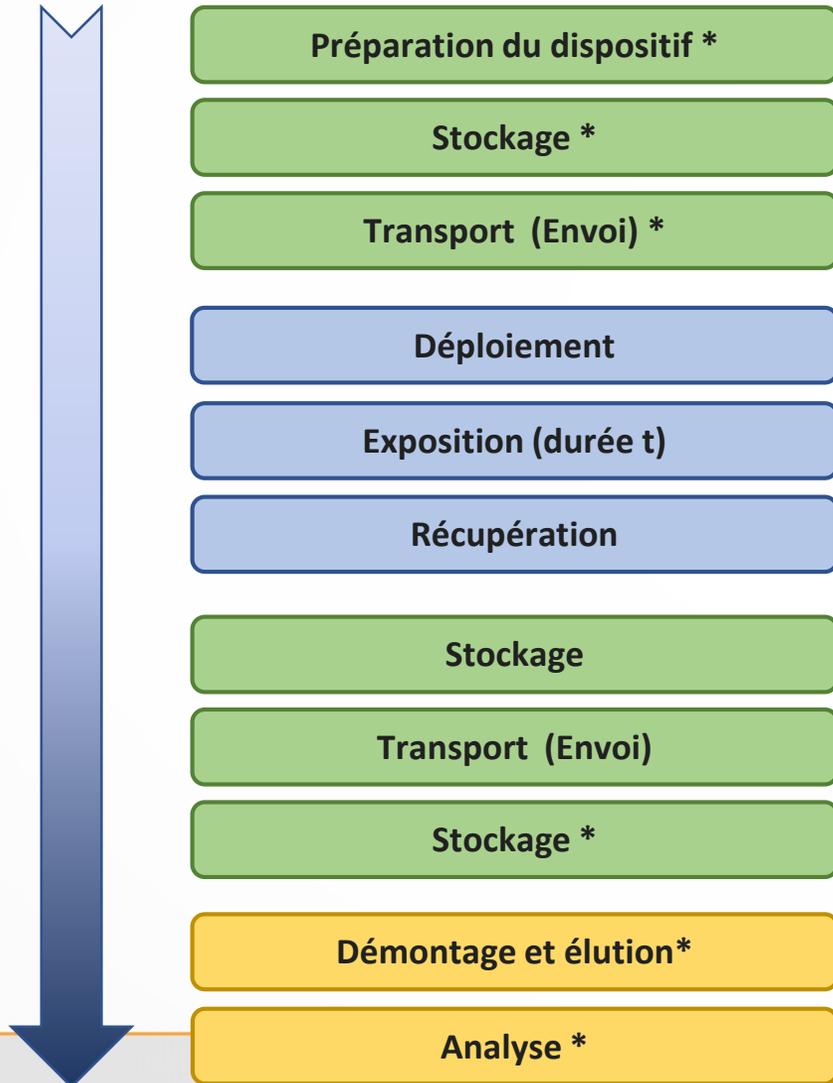
➔ Contrôle à l'aide de "blancs"



➔ Eviter le contact avec les membranes et la phase réceptrice. Réduire le temps d'exposition à l'atmosphère

➔ Stockage en conteneurs étanches à l'abri des sources potentielles de contamination

➔ Isoler les échantillonneurs les uns des autres lors du transport et du stockage



➤ **Variabilité/maîtrise des processus**

⇒ **Contrôle à l'aide de "répliqués"** : différents niveaux de répliqués / enjeux

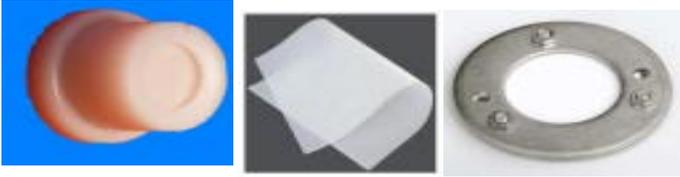
} Répliqués systématiques : à minima double, idéalement 3

Répliqués : points à affiner suite au REX exercice de démonstration national

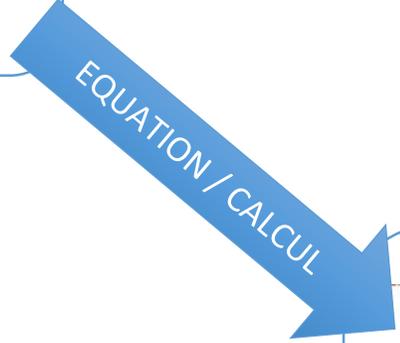
} Répliqués = CQ laboratoire sur des témoins positifs

De la mesure dans l'outil à l'estimation de la concentration milieu

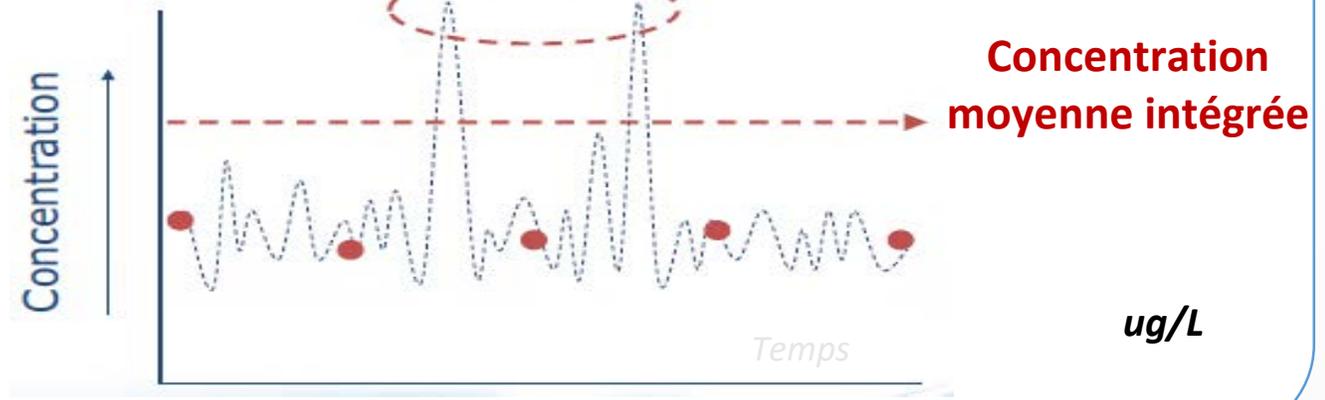
Mesure EIP



Quantité/ EIP



Concentration milieu estimée



➤ Pré-requis

- ✓ Suppose une accumulation de la substance unidirectionnelle, linéaire, intégrative pendant l'ensemble de la période de déploiement
- ✓ Dans la phase linéaire d'accumulation, le volume d'eau "échantillonné" pour une substance donnée par unité de temps est indépendant de la concentration de cette même substance dans l'eau

➤ Pour chaque substance :

- ✓ En général, un paramètre d'étalonnage spécifique au type d'outil et au site
 - ➔ Obtenu de différentes manières, en fonction du type d'EIP, des conditions d'échantillonnage et de déploiement
- ✓ Une valeur spécifique à la substance en fonction de ses propriétés physicochimiques et des variables environnementales telles que la température de l'eau et les conditions hydrodynamiques

➤ Certains outils peuvent utiliser des composés de référence de performance (PRCs) pour corriger le coefficient global de transfert de masse pour prendre en compte les fluctuations de l'environnement

Vers un système harmonisé et structuré pour garantir l'exploitabilité des données EIP

- Des discussions en cours avec le SANDRE pour définir les formats d'échanges de données
- Une réflexion nationale sur les données à bancariser



Scénarii d'échange au format XML EDILABO disponibles en avril 2019 et testés dans le cadre de l'exercice RSP

- Des discussions en cours avec le COFRAC
- Une réflexion nationale sur les besoins d'accréditation en lien avec les besoins de la surveillance



Rédaction d'une proposition GTA par AQUAREF

- **Norme ISO 5667-23:2011 : Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 23: Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface**
 - ✓ Document très général
 - ✓ Divergence sur certains points avec positions AQUAREF
 - ✓ Peu utilisé ou consulté
 - ✓ Date de 2011

 - **« Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince – résine de type chélatante »** lancement des actions en normalisation T91F, T91G et T 91E
 - ⇒ norme échantillonnage + analyse + expression des résultats

 - **En 2019 , dans le cadre du RSP-EIP, AQUAREF produira**
 - Lignes directrices et recommandations pour les opérationnels (2018-2019) : REX des campagnes RSP-EIP
 - Guides de bonnes pratiques
- 
- ✓ Révision des normes existantes
 - ✓ Propositions de Fascicules Documentaires



Accueil Consortium **Activités** Espace documentaire Liens utiles Textes de référence

Evènements

« mars 2015 »

						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

Espace réservé

Nom d'utilisateur : *

Mot de passe : *

Créer un nouveau compte
 Demander un nouveau mot de passe

Navigation

- Agenda
- Dernières contributions
- Nous contacter
- Plan du site

Recherche

- Recherche
- Recherche thématique
- Rechercher une réunion

LES INFOS

AQUAREF

- Accédez en ligne au programme AQUAREF 2014
- AQUAREF : Bilan 2013
- Séminaire AQUAREF du 19 juin 2013 : présentations disponibles ici
- Liste des micropolluants recherchés dans le cadre de l'étude exploratoire 2012 : en savoir plus

Europe

- > Aout 2013 : Directive 2013/39/EU amendant les Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC : substances et NQE
- > rapport du JRC sur l'analyse des substances prioritaires

Formations

- Formation 2015 sur "Les opérations d'échantillonnage en eau souterraine dans le cadre de la surveillance au titre de la DCE" : en savoir plus

A PROPOS D'AQUAREF



AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance de la nécessité de renforcer l'expertise française dans le domaine aquatiques à partir de la mise en réseau des compétences de cinq établissements publics directement concernés : BRGM, IFREMER, INERIS, IRSTEA et LNE.

[En savoir plus](#)

Evènements à venir

- Aucun évènement à venir disponible

Fiches substances validées

Nom	Code Sandre
4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-phénol	1959
4-nonylphénol	5474
Alachlore	1101

1 2 3 4 5 6 7 8 9 ...

- programme de travail
- plus de 250 documents accessibles

Site internet www.aquaref.fr

Analyses des EIP

Analyse –POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)



Choix des outils en fonction des familles chimiques ciblées :

- POCIS® type **Pharm** avec membrane PES et phase réceptrice HLB pour la mesure de composés organiques polaires
- POCIS® **Glyphosate** avec membrane PES et phase réceptrice basée sur des polymères à empreintes moléculaires (MIP) spécifique pour la mesure du glyphosate et de l'AMPA

D'autres supports existent commercialement

- POCIS® **EDC** avec membrane PES et phase réceptrice de type MIP pour la mesure de perturbateurs endocriniens
- POCIS® type **PEST** avec membrane PES et phase absorbante triphasique pour la mesure de composés organiques polaires

POCIS	Phase	Membrane	Porosité (µm)	ratio surface / quantité de phase
POCIS HLB	HLB	PES	0,1	220-230 cm ² /g
POCIS MIP	MIP-Glyphosate	PES	0,1	220-230 cm ² /g

Sélectionnés pour l'exercice de démonstration national

- Date de péremption: il n'existe pas de recommandation spécifique sur une date limite d'utilisation.



© Irstea

- Stockage :

A réception des POCIS, les placer directement au congélateur (-20°C), au frais (4 °C) ou même à température ambiante.

Attention, les POCIS-MIP doivent être impérativement gardés au réfrigérateur!

Les laisser dans leur emballage ou dans une enveloppe papier bulle à l'abri d'éventuelle contamination.



© Irstea

- S'assurer que les POCIS sont bien entourés de papier d'aluminium et arrivés en conditions à *minima* réfrigérés $5^{\circ} \pm 3^{\circ}C$.
- S'assurer que les POCIS ont été bien nettoyés sur site (pas trop de traces de biofouling) avant de les démonter de préférence sous hotte.
- Si besoin, les nettoyer à nouveau à l'eau ultrapure + papier absorbant de laboratoire.
- Stocker les POCIS HLB à $-18^{\circ}C$; les POCIS MIP glyphosate à $4^{\circ}C$.
- Délai avant démontage : le plus rapidement possible
conservation possible au congélateur (à contrôler)



© Irstea

Matériel pour la phase démontage :

- Travailler sous hotte avec gants
- Papier absorbant
- 2 clés plates (10/11)
- Paire de pince en aluminium
- Bécher + eau ultrapure (rinçage entre chaque démontage)



© Irstea

! Attention : tracabilité / contamination croisée!

Etapes de démontage :

- Retirer les POCIS de l'emballage aluminium, décongeler sous hotte et sur un papier absorbant
- Dévisser l'armature métallique avec une clé adéquate, enlever la membrane supérieure avec la paire de pince et rester horizontal pour ne pas perdre de la phase

OU

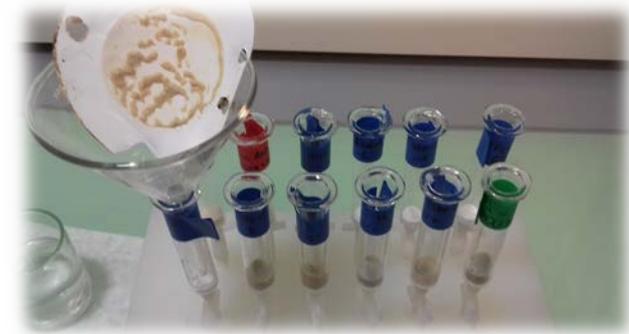
- Ouvrir la membrane supérieure à l'aide d'une paire de pince en se plaçant au dessus d'un tube surmonté d'un entonnoir



© Irstea

Matériel pour la phase d'extraction:

- Tableau de Pesée pré-rempli
- Tubes 40 mL
- Cartouches en verre + frittés en Téflon
- Manifold + pompe à vide
- Entonnoirs (au moins 1 par duplicat/triplicat)



© Irstea

Etape de la préparation:

- Peser les tubes avec frittés sans phase POCIS
- Rincer les 2 membranes (parties internes) avec 10 mL d'eau ultrapure pour récupérer la phase dans les tubes avec frittés pour extraction (appareil de type Manifold)
- Sécher la phase sous vide
- Peser les tubes avec frittés et avec la phase POCIS, et noter la masse de phase
- Ajouter les traceurs d'extraction (deutérés)
- Ajouter un fritté dans la partie supérieure



© Irstea

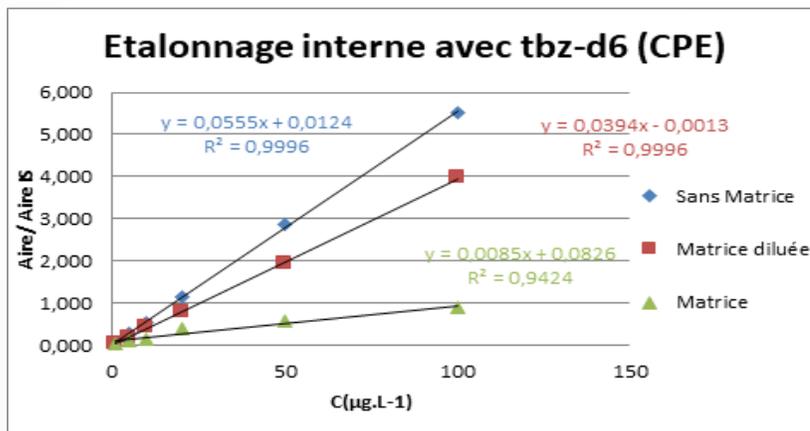
- Elution avec les solvants appropriés (e.g. méthanol pur ou en mélange avec un autre solvant plus apolaire)
- Pour 200 mg de phase, le volume de solvant varie entre 20 et 30 mL
- Evaluer le volume d'extrait par pesée
- Evaporer à sec l'extrait organique (protocole adapté aux analytes, éventuellement avec un keeper)
- Reprendre dans la phase mobile d'analyse (classiquement dans 0,5 ou 1 mL)



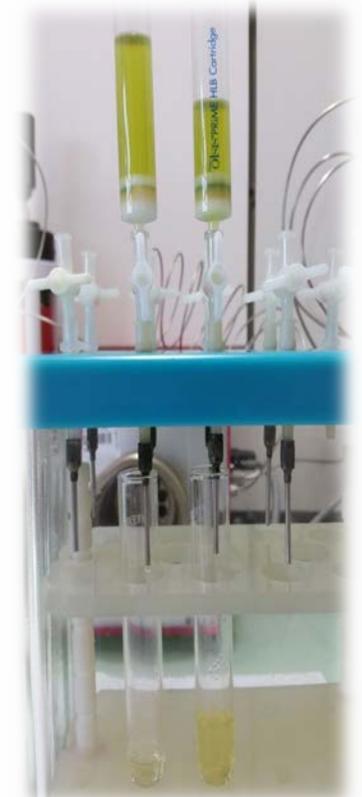
© Irstea

Purification ou dilution des extraits

- Selon les analytes et les milieux échantillonnés, il peut être utile d'ajouter une étape de purification similaire à celle mise en œuvre pour des échantillons ponctuels d'eaux
- Selon les effets matrice rencontrés, l'extrait peut être injecté dilué ou non :
 - Pas de dilution pour les eaux marines / eaux souterraines
 - Dilution pouvant aller jusqu'à un facteur 10 pour les eaux de rivière
 - Dilution pouvant aller jusqu'à un facteur 50 pour les eaux de station d'épuration



Compromis entre besoin de dilution (effets matrices) et sensibilité !



© Irstea

- Par des techniques chromatographiques, les méthodes sont similaires à celles mise en œuvre pour les mêmes analytes dans les eaux



Risque de saturation du signal lié au facteur de concentration des POCIS

- Au final , les informations suivantes sont nécessaires à transmettre par le laboratoire d'analyse pour estimer une concentration en ng/L:
 - Masse de phase récupérée
 - Quantité d'analyte mesurée dans l'outil
 - Informations liées aux contrôles qualités

- Des POCIS PRC peuvent être déployés sur le terrain mais ils ne sont pas utilisés pour corriger le Rs utilisé *in situ*
- Ils servent de contrôle qualité afin de qualifier l'exposition , afin de vérifier que l'accumulation des molécules s'est bien réalisée



Des POCIS avec PRC sont vendus dans le commerce, avec proposition de doper « à la demande »

- L'usage de PRC pour POCIS est non validé à l'heure actuelle
- Le comportement d'un PRC unique n'est pas représentatif de l'ensemble des molécules
- Attention aux interférences avec les étalons internes du laboratoire

Analyse – Outil DGT (Diffusive Gradient in Thin films)

- Fournisseurs :

Outil breveté (DGT Research)

Différentes informations disponibles sur le site de « DGT Research »

<https://www.dgtresearch.com/>

<http://www.exposmeter.com/>



- Choix des outils en fonction des métaux ciblés :

- Pour métaux cationiques (Cd, Ni, Pb, Zn, ...) : phase réceptrice de type Chelex
 DGT Research : *LSNT-NP*
 ExposMeter : *EWM*
- Pour éléments chargés négativement – oxy-anions (As, P, ...) : phase réceptrice à base d'oxyde de fer (ferrihydrite)
 DGT Research : *LSNM-NP*
 ExposMeter : *EWM-As*
- Pour le mercure (Hg) : phase réceptrice à base d'une résine avec fonction « thiol »
 DGT Research : *LSNB-AP*
 ExposMeter : *EWM-Hg*

- Date péremption : à réception, identifier la date maximum d'utilisation.
 Généralement, les DGT réceptionnées sont utilisables dans les 6 mois à venir.
 Recommandation AQUAREF : utilisation dans les 2 à 3 mois après réception.

- Stockage :

A réception des DGT, les placer directement au frais (4 °C).
 Les laisser dans leur emballage pour conserver une bonne hydratation (gel/résines).

Préparation des DGT avant exposition sur le terrain

- Anticiper le nombre de DGT à prévoir :

- Triplicat par site étudié
- 1 Blanc terrain
- Blanc DGT labo (mettre de côté un triplicat pour le contrôle du Lot de DGT)
- Pour le départ sur le terrain, placer le DGT (toujours conditionnées dans leur sachet + boîte) dans une glacière
- Matériel d'exposition (portoir/cagettes/bouées, ...) – Cf. Formation Exposition



© Irstea

Phase de réception des DGT après déploiement



© Irstea



© Irstea

- S'assurer que les sachets sont bien fermés et arrivés en conditions réfrigérées.
- S'assurer que les DGT ont été bien nettoyées sur site (pas trop de traces de biofouling) avant de les démonter sous la hotte (préférentiellement hotte à flux laminaire).
- Si besoin, les nettoyer à nouveau à l'eau ultrapure + papier absorbant de laboratoire.
- Stocker les DGT dans les mêmes conditions (4°C).
- Délai avant démontage : le plus rapidement possible.
- Préconisation AQUAREF : dans les 15 jours suivant la réception (au-delà, problème d'assèchement de la membrane et de la résine).



© Irstea



© Irstea

Conditions et environnement de travail similaires à toute préparation ou analyse des métaux traces

=

« Limiter les contaminations »

Hotte à flux laminaire



© Irstea

- Utilisation de gants nitrile non poudrés
- Travail sous hotte à flux laminaire (Salle Blanche)
- Tout le matériel utilisé en Polypropylène ou Polyéthylène
- Matériel lavé pour décontamination (bain acide nitrique, rinçage eau ultrapure, séchage sous hotte à flux laminaire)

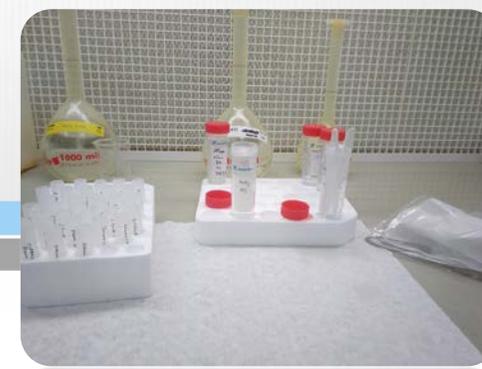
Salle blanche



© Irstea

Matériel pour la phase démontage :

- Paire de pinces en téflon ou polypropylène.
- Bécher en téflon/polypropylène + eau ultrapure (rinçage des pinces entre chaque démontage de DGT)
- Papier absorbant sans fibre de laboratoire (type KIMTECH®).
- Système de levier protégé sous plastique pour ouvrir le corps des DGT
- Tubes d'élution en polypropylène 2 mL/5 mL préalablement lavés à l'acide nitrique 10%.



© Irstea



© Irstea



© Irstea

Précautions en lien avec le démontage des DGT:

- Démontez chaque « type » de DGT séparément : les DGT de type ferrihydrite sont à base de fer, et pourraient contaminer les DGT de type Chelex au démontage.
- Débuter le démontage des DGT par les moins « contaminées » et terminer par celles qui sont susceptibles d'être le plus concentrées en métaux (si infos disponibles):

Blancs DGT labo > Blancs DGT terrain > DGT milieux peu contaminés > DGT milieux contaminés

Phase de démontage des DGT



© Irstea



© Irstea



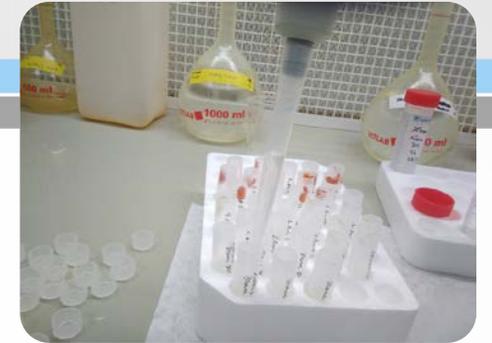
© Irstea



© Irstea



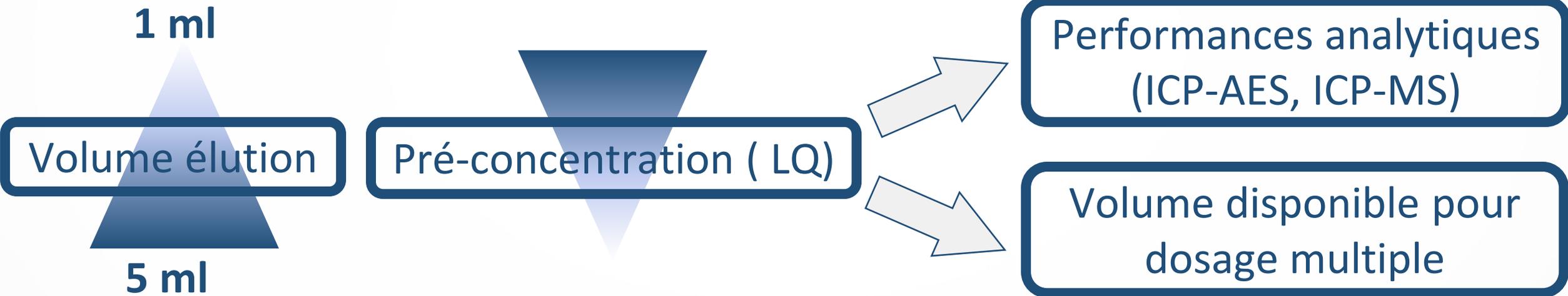
- Poser la DGT à plat sous la hotte à flux laminaire
- A l'aide de l'outil, faire levier pour ouvrir la DGT en deux, tout en faisant attention à laisser les différentes couches (filtre, gel et résine) en place sur le piston inférieur de l'outil
- A l'aide de la paire de pinces en téflon/polypropylène, retirer le filtre et le gel diffusif (les jeter)
- Si des particules sont présentes dans la résine, il convient de les enlever avec la pince ou bien en rinçant avec une pissette d'eau ultrapure (s'il n'est pas possible de l'éliminer noter la présence de particules, noter qu'il y a un doute sur l'étanchéité de l'outil)
- Récupérer, avec la paire de pinces, la résine et l'introduire dans le tube en polypropylène préalablement identifié
- Refermer le tube



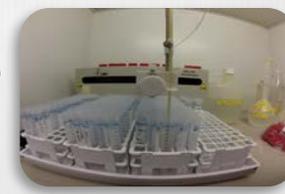
© Irstea

Résines de type Chelex (Cd, Pb, Ni, ...) et ferrihydrite (As, P, ...)

- Préconisation DGT Research : Elution avec **Acide Nitrique Ultrapur 1M**
Rendement d'extraction de 80% : Cd, Ni, Cd, Pb, Mn
- Blanc d'éluion ou Blanc Acide : tubes éluion vides



- En milieu marin : concentrations faibles, préconiser un volume éluion faible
- Bien s'assurer que la résine est immergée dans le volume d'acide nitrique.
- Refermer tous les tubes et les placer **minimum 24 heures** au frais (4°C) avant analyse.



© Irstea



© Irstea

Résines de type Chelex (Cd, Pb, Ni, ...) et ferrihydrite (As, P, ...)

- Les éluats DGT sont dans une matrice **HNO₃ 1M**, soit un pourcentage d'acide de **~5,3%**
- ICP-MS : la sensibilité étant conditionnée par la teneur en acide de la matrice (effet lié à la viscosité), il convient **de diluer les échantillons** pour se placer à une concentration en acide équivalente à celle de la gamme d'étalonnage (0,5 à 2% en HNO₃).

Pratiques analytiques AQUAREF

- Irstea : Elution 2,5 ml – Pipetage 1 ml, complété à 3,5 ml (dilution 3,5 x)
- BRGM : Elution 1 ml – Pipetage 0,7 ml, complété à 5 ml (dilution 7 x)

- Analyse identique à ce qui est communément réalisé pour des eaux (blancs analytiques, contrôle de la dérive par l'utilisation d'étalons internes, utilisation d'autocontrôles et d'eaux certifiées).



Attention doser en premier les Chelex suivi des Ferrihydrites qui sont riches en fer et afin d'éviter la contamination en fer.

Traçabilité et contamination Lot DGT

Blancs DGT (3 à 5 DGT)
(identique Lot DGT exposées)

Contrôle des facteurs d'élu

- Recommandation AQUAREF : UTILISER ELUTION HNO₃ 1M
- Dans le cas où le laboratoire souhaite appliquer une élution avec une concentration en acide différente de celle préconisée (HNO₃ 1M), il convient de déterminer les facteurs d'élu.

Contrôle contamination site – Difficile à traiter (cf. formation Calcul)

Blancs DGT Terrain

- Récupérer des résines de DGT non exposées (10 DGT)
- Les placer individuellement dans des tubes
- Introduire, par exemple, 10 mL d'une solution multi-élémentaire à $\sim 2 \mu\text{g/L}$ préparée dans NaNO_3 0,1 M.
- Agiter la solution en présence des résines pendant minimum 24 heures
- Récupérer les résines
- Eluer avec l'acide nitrique à la concentration choisie
- Doser les éluats DGT et les solutions de dopage (contrôle)
- Calculer la masse récupérée comparée à la masse dopée (calcul facteur d'élu­tion/rendement)

Outil EIP: membranes silicone (SR)

Les étapes abordées :

- Préparation des EIP avant déploiement
- Stockage et transport des EIP (avant/après déploiement)
- Extraction des membranes au laboratoire
- Purification des extraits
- Analyses



Chaque étape peut être optimisée en prenant en compte les procédures et équipements déjà en place dans les différents laboratoires

Echantillonneurs prêts à l'utilisation:

- Laboratoires spécialisés (RECETOX, NIVA,...)



choix des PRC dopés!!

Echantillonneurs préparés par le laboratoire:

- Feuille silicone
 - | Matériel brut nécessitant un nettoyage
 - | Matériel pré-nettoyé



sélection de la nature de la feuille silicone
Phase très critique du processus

Les aspects à prendre en compte lors de la préparation ou l'achat de membranes silicone:

- **Sélection du polymère:**

- | Polymère pour lequel les coefficients de partage polymère-eau, K_{pw} pour les composés d'intérêt et les PRC sont disponibles
- | Disponibilité du polymère dans le temps ...
- | feuilles de silicone suffisamment larges pour découper les membranes à la taille prévue



- **Connaissance de la configuration du système de déploiement des EIP**

- | Membranes longues, rectangulaires...
- | Exercice de démonstration AQUAREF : dimensions : 3cm x 100 cm et avec une épaisseur de 250 μm pour un poids nominal de 10 g



Réutilisation possible de membranes exposées puis nettoyées

- | Simplification de la préparation
- | Réduction des coûts

A partir d'un rouleau « commercialisé »



Découpage en bandes

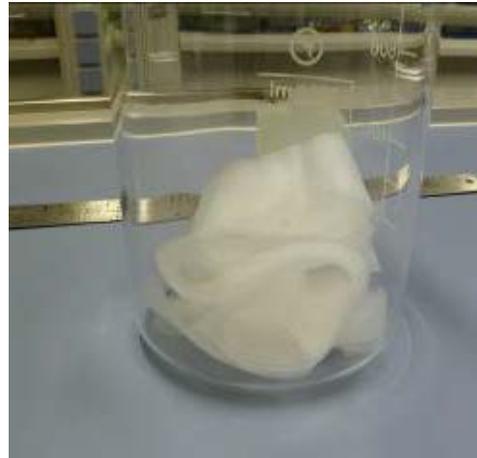


Perçage aux 2 extrémités



- Nettoyage des poussières et autres saletés à la surface des membranes
 - | Lave-vaisselle de laboratoire (70°C, avec détergents)
 - | Séchage
- Lavage à froid
- Utilisation d'un extracteur de type Soxhlet pour nettoyer les membranes: oligomères de silicone et contaminants organiques
 - | Extraction Soxhlet à l'acétate d'éthyle suivie d'une extraction au méthanol
 - | Temps de nettoyage à adapter; dépend de la taille du Soxhlet et du nombre de cycles possible (entre 24h et 100h...)
- Récupération des membranes SR
- Séchage sous hotte
- Transfert dans un nouveau container (suffisamment large pour contenir toutes les membranes à doper en PRC et le solvant pour le dopage) puis lavage à froid (méthanol)

À optimiser en fonction des matériels disponibles au laboratoire



Nettoyage (en batch) à froid:

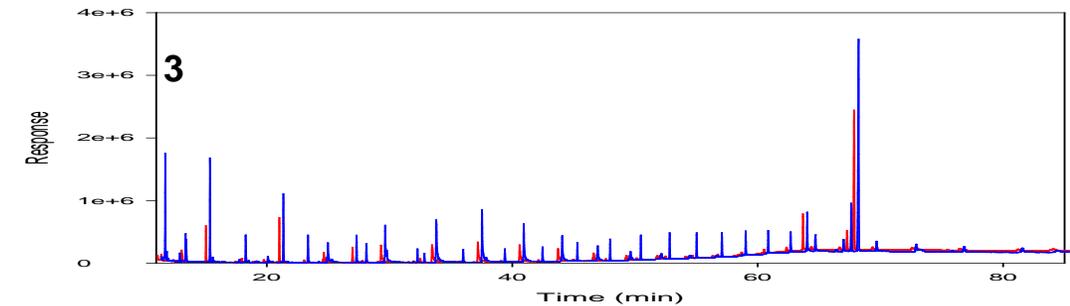
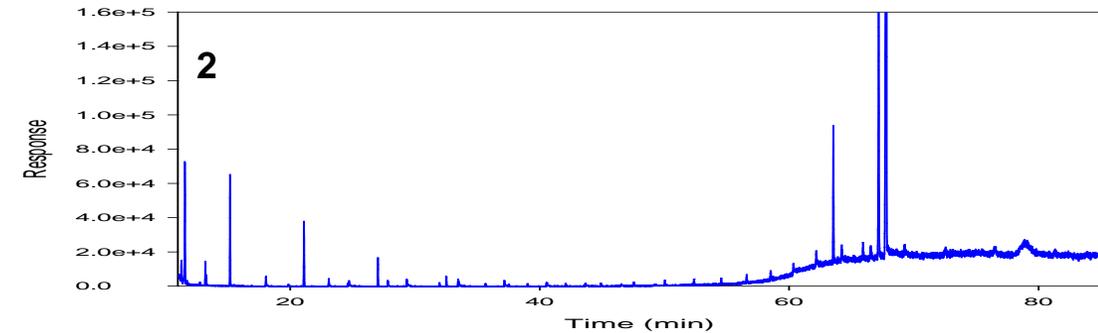
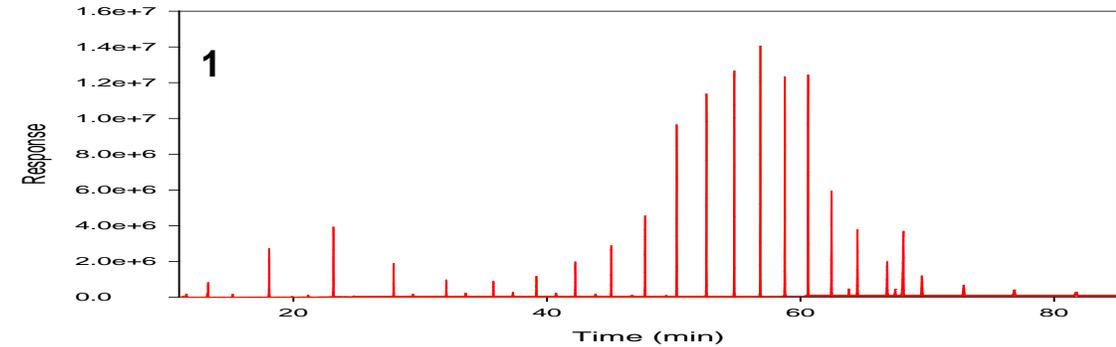
- 48 h
- Acétate d'éthyle
- Sous agitation

- Nettoyage au Soxhlet (acétate d'éthyle) :
 - | 12h petit Soxhlet
 - | 1 semaine pour le grand
- Rappel: Les membranes doublent de volume au contact de ce solvant
 - ⇒ Extraction des oligomères



Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K. and Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. Chemosphere, 68(7), pp.1344-1351.

1. Extraction supplémentaire au cyclohexane
2. Suivie d'une autre extraction ... nette amélioration!
3. Une extraction supplémentaire de la même membrane après 15 jours
 → De nouveau des oligomères extraits



Analyses « full scan » en GC/MS des extraits de membranes silicone après diverses étapes de nettoyage (1 et 2) et évolution dans le temps (2-3)

- Nettoyage des membranes silicone possible par PLE
 - | Relargage d'oligomères de silicone fonction nature des solvants utilisés
 - ! Phénomène de gonflement de la membrane très variable selon solvants utilisés

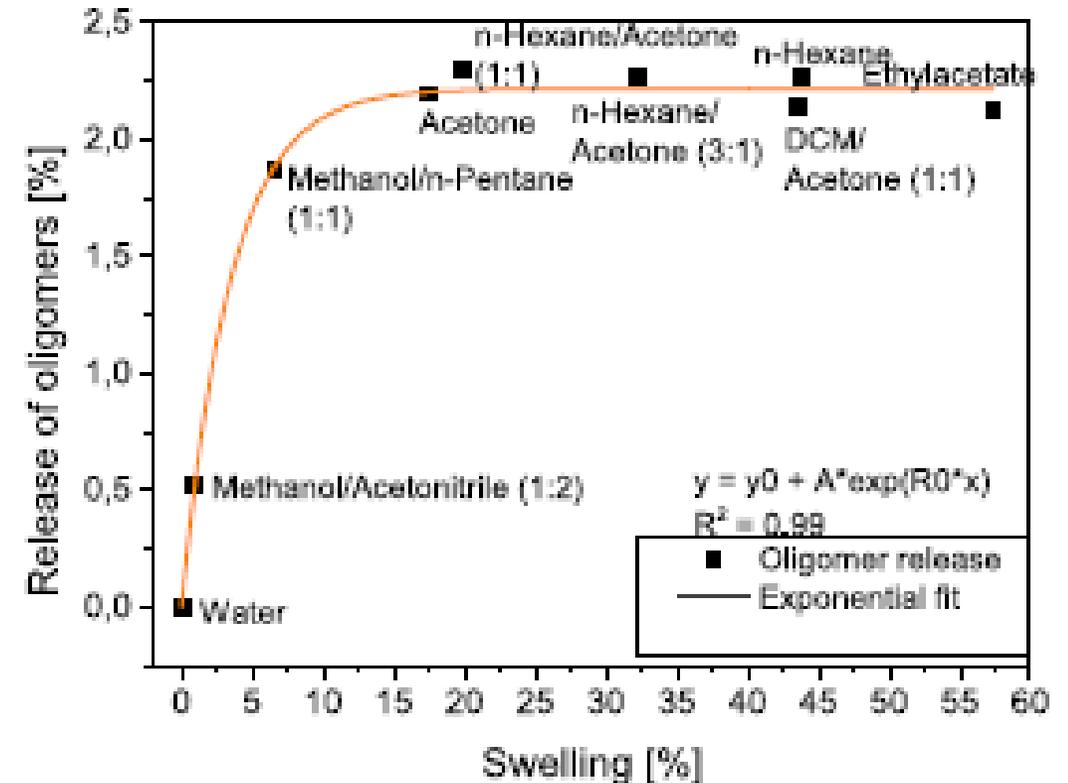


Fig 2 Release of oligomers as a function of swelling for different organic solvents (water, methanol/acetonitrile, methanol/pentane, acetone, hexane, hexane/acetone, dichloromethane/acetone, ethylacetate) using ASE (100 °C, 2 × 10 min)

Brockmeyer, B., Kraus, U.R. and Theobald, N., 2015. Accelerated solvent extraction (ASE) for purification and extraction of silicone passive samplers used for the monitoring of organic pollutants. Environmental Science and Pollution Research, 22(24), pp.19887-19895.

- Un même principe mais plusieurs procédures sont possibles
- Méthode basée sur une technique de co-solvant méthanol-eau*
 - | Les membranes silicone nettoyées sont placées dans un contenant de méthanol et la solution de PRC y est ajoutée
 - | De l'eau ultra-pure est ensuite ajoutée graduellement pour abaisser la teneur en méthanol
 - Principe: La baisse de la teneur en méthanol réduit la solubilité des PRC en solution qui sont donc « poussés » vers les membranes silicone*
 - | Agitation
 - | Si ce dopage est conduit graduellement, il permet d'obtenir des concentrations homogènes de PRC dans les membranes silicone issues d'un même bain de dopage
 - | Les proportions de méthanol et d'eau à la fin du dopage peuvent varier. Une haute teneur en méthanol facilite l'atteinte d'un équilibre et des concentrations homogènes dans tous les EIP d'un même bain mais peut causer des pertes/gaspillage de PRC

*Booij, K., Smedes, F. and Van Weerlee, E.M., 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. Chemosphere, 46(8), pp.1157-1161.

- En présence d'un % de méthanol important
 - Cinétiques de transfert rapide
 - Atteinte rapide d'un équilibre et de conditions homogènes
- La proportion de méthanol dans le système binaire méthanol-eau influence la proportion de PRC dans les membranes a la fin du dopage

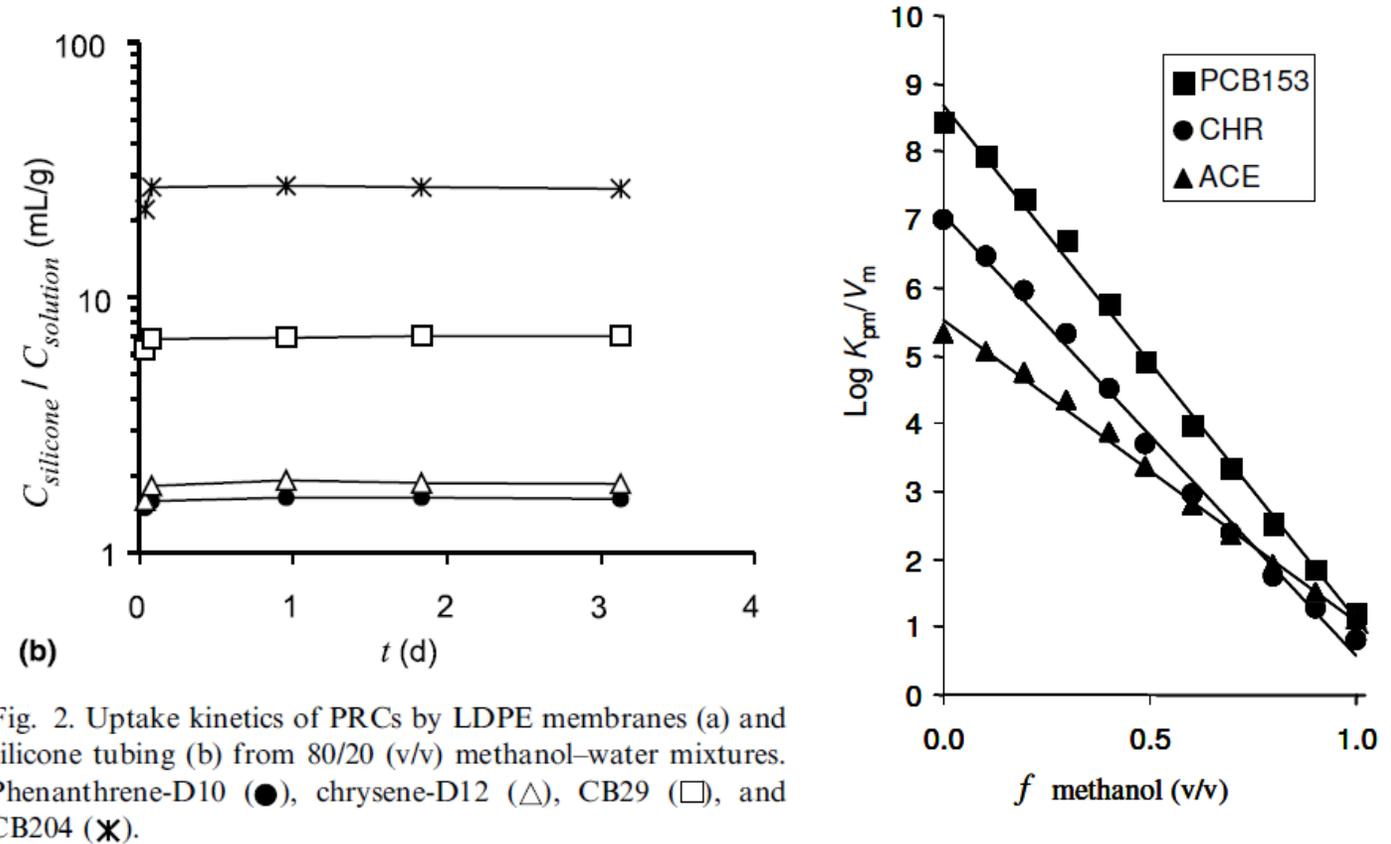


Fig. 2. Uptake kinetics of PRCs by LDPE membranes (a) and silicone tubing (b) from 80/20 (v/v) methanol-water mixtures. Phenanthrene-D10 (●), chrysene-D12 (△), CB29 (□), and CB204 (✕).

Smedes, F., Geertsma, R.W., Zande, T.V.D. and Booij, K., 2009. Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: Application of cosolvent models for validation. *Environmental Science & Technology*, 43(18), pp.7047-7054.

Booij, K., Smedes, F. and Van Weerlee, E.M., 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere*, 46(8), pp.1157-1161.

- Il est possible d'estimer la quantité de PRC à doper:

$$N_t = N_m \frac{V_s + nm_m K_{ms}}{m_m K_{ms}}$$

N_t quantité totale de PRC à ajouter

n nombre de membranes à préparer

m_m masse totale des n membranes

V_s volume de solvant

K_{ms} coefficient de partition membrane–solution

N_m quantité voulue de PRC par membrane

Une fois le dopage en PRC effectué:

- Sécher les membranes sous hotte
- Transférer les membranes dopées dans des contenants adaptés (pots en verre, pots métalliques) préalablement nettoyés (ex Rinçage solvant/calcination)
- Stocker au congélateur à -20 °C



La surface des membranes doit être nettoyée profondément avant l'étape d'extraction au solvant:

- Sur place avant la remise en pots des membranes
 - | Films/particules plus facile à retirer qu'après transport et stockage au congélateur
 - | Brosse/éponge métallique/inox et plateau inox
 - | Utilisation sur site de l'eau dans laquelle les EIP étaient déployés
 - | Papier pour le séchage et mise en pot
- Au laboratoire
 - | Eau ultrapure
 - | Brosse/éponge métallique
 - | Papier pour le nettoyage/séchage
- Traitement des membranes exposées et membranes/blancs de manière identique

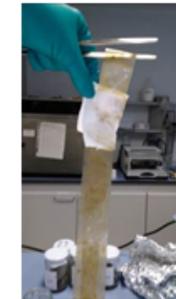
Lavage de la membrane : pour éliminer les particules accumulées en surface

Préparer 2 flacons d'eau UV de 280mL.

Tremper à l'aide de pinces, les membranes dans le 1^{er} flacon.



Puis sécher sur toute la longueur et des 2 côtés de la membrane, à l'aide du chiffon blanc.



Recommencer l'opération, cette fois-ci avec le 2^{ème} flacon et un nouveau chiffon.



- Il existe plusieurs procédures possibles
- Cela dépend des équipements disponibles dans les laboratoires et des molécules à extraire et analyser:
 - Molécules non-polaires (HAPs, PCBs, HCH, DDT, ...)
 - Composés organo-métalliques (TBT)

- Sélection du solvant pour le bain d'extraction:

- | Solvant avec moins d'impact: méthanol



Phénomène de gonflement de la membrane très variable selon solvants utilisés

- Immersion de la membrane SR
 - | 2 extractions successives (2x 12 h par exemple)
 - | Ajout des étalons internes sur la membrane
 - | Ratio > 10 , soit environ 100 mL de solvant pour 10 g de silicone
- Transfert, regroupement et évaporation des extraits

Extraction

Lorsque la membrane est « propre », la déposer à plat dans un pot de 280mL propre.

Ajouter le standard interne sur la membrane. Et verser environ 120mL de solvant d'extraction. Laisser les pots fermés avec de l'aluminium, sous la hôte pendant 1 nuit.

Transvaser avec une pipette graduée dans un ballon.

Ajouter à nouveau 120mL de solvant d'extraction et laisser les pots fermés pendant 4h sous la hôte. Transvaser de nouveau, dans le même ballon.



Rincer 1 fois les parois du pot et transvaser dans le même ballon.

Evaporer les ballons au rota/vap (vide à environ 120mbar) jusqu'à environ 5mL.

Transférer en tube et rincer le ballon avec 1mL de solvant.

Répéter l'opération 2 fois.

Evaporer les tubes à environ 500µL.

Ajouter une pipette pasteur de dichlorométhane et concentrer à environ 500µL.

Compléter le tube, avec du dichlorométhane, pour obtenir un volume de 3mL.

Attention : Laisser sécher les membranes dans les pots, après extraction. Et les peser pour connaître la quantité de silicone.

Différents protocoles de purification, d'autant plus complexes que l'extraction est « forte » : le principe est de se débarrasser des polymères de silicone

- Chromatographie par perméation de gel (GPC)
- Purification sur SPE (C₁₈, Florisil ...) ou colonnes Silice/Alumine,
- Pour certaines analyses ultratracés, nécessité de purifications en série (GPC + SPE ou colonne)
- Préconcentration de l'extrait pour analyse

Extraction et purification à adapter selon les composés ciblés et les PRC et les besoins de sensibilité !!

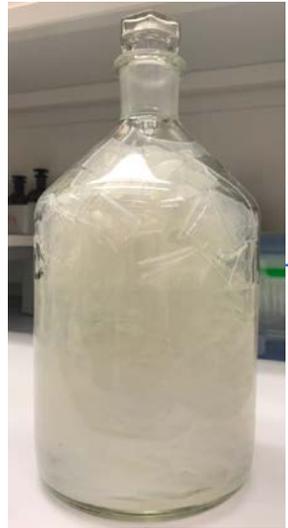
Etapes fastidieuses ... méthodes de compromis:

- | Extraction forte permet de récupérer tous les composés... mais aussi la matrice et ses interférents
- | Besoin de purification renforcée = risques de pertes des composés et de contamination

- D'importants volumes de solvants utilisés : attention à leur pureté !
- Capacité d'accumulation forte des SR dans l'air ⇒ Risque de contamination par l'ambiance



besoin de contrôles par des blancs laboratoires



Stockage (-20 °C)



Etude/analyses



MRC, contrôle positifs etc...



Membranes exposées



Blanc(s) terrain



Blanc outil

Blanc solvant/manip

Contrôle de lot avant exposition:



- PRC (niveau et homogénéité du dopage)
- Contamination (blanc)

Evaluation des:

- Masses de composés d'intérêt accumulées
- Pertes de PRC liées à l'exposition

Déploiement sur site:

- Contamination pendant les étapes de déploiement
- PRC à t_0 , pertes de PRC

Contamination potentielle:

- Extraction et purification
- Dans l'échantillonneur au départ