

***Opérations d'analyse physico-chimique
sur échantillonneurs intégratifs passifs (EIP)
en cours d'eau et eau littorale
dans le cadre des programmes
de surveillance DCE***

Recommandations techniques

Contexte de programmation et de réalisation

Ce guide a été réalisé dans le cadre du contrat de recherche et développement relatif programme de travail 2018-2019 du Réseau national de Surveillance Prospective de la qualité chimique des milieux aquatiques, lot E « Etude de démonstration des performances opérationnelles des échantillonneurs intégratifs pour la prise en compte des contaminants au sein de la DCE » et du programme d’actions AQUAREF d’actions 2021.

Auteurs

Sophie LARDY-FONTAN (LNE)
Anne TOGOLA (BRGM)
Jean-Philippe GHESTEM (BRGM)
Bénédicte LEHOT (INERIS)
Baptiste MATHON (INRAE)
Aymeric DABRIN (INRAE)
Cécile MIEGE (INRAE)
Jean-Louis GONZALEZ (IFREMER)
Ian ALAN (NIVA-IFREMER)

Guide rédigé par

Sophie LARDY-FONTAN (LNE)
Anne TOGOLA (BRGM)
Jean Philippe GHESTEM (BRGM)
Bénédicte LEHOT (INERIS)

Contact principal

Sophie LARDY-FONTAN (sophie.lardy-fontan@lne.fr)

Référence du document

AQUAREF - Opérations d’analyse physico-chimique des EIP en cours d’eau et eau littorale dans le cadre des programmes de surveillance DCE- Recommandations techniques – Edition 2021

Droits d’usage

Accès public

Avec le soutien de



Evolutions →	
	• <u>Première version du document</u>

TABLE DES MATIÈRES

Préambule	8
1 Glossaire et définitions.....	10
2 Généralités	11
3 Chaîne de mesure par échantillonnage intégratif passif : Rôles et responsabilités des acteurs...	11
3 Qualification, habilitation du personnel	14
4 Démarche qualité.....	14
5 Responsabilités du laboratoire en matière d'échantillonnage	15
5.1 Responsabilité organisationnelle.....	15
5.2 Matériel à la charge du laboratoire et consignes associées	15
6 Sélection des EIP	16
6.1 Sélection du DGT (Gradient diffusif en couche mince)	16
6.2 Sélection du POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler).....	16
6.3 Sélection des membranes silicone (SR).....	17
7 Conditionnement et transport.....	18
8 Responsabilités du laboratoire en matière de réception des échantillons	19
8.1 Contrôles à réception	19
8.2 Délais de mise en analyse	20
9 Analyse	21
9.1 Recommandations générales pour assurer la fiabilité des analyses	21
9.2 Recommandations pour l'analyse des DGT	22
9.2.1 Méthode d'analyse des DGT	22
9.2.2 Contrôle qualité	23
9.2.3 Caractérisation des performances de la méthode	23
9.3 Recommandations pour l'analyse des POCIS	24
9.3.1 Qualification du lot avant mise en œuvre	24
9.3.2 Méthodes d'analyse des POCIS.....	24
9.3.3 Effets de matrice	24
9.3.4 Paramètres complémentaires à déterminer : quantité de phase réceptrice	25
9.3.5 Contrôle qualité	25
9.3.6 Evaluation des performances au laboratoire.....	25
9.4 Recommandations pour l'analyse des membranes MEMB-SIL-M823	26
9.4.1 Sélection et niveau de dopage des PRC.....	26
9.4.2 Qualification du lot MEMB-SIL-M823 à réception du fournisseur (le cas échéant) et avant mise en œuvre.....	28
9.4.3 Méthodes de mesure MEMB-SIL-M823.....	29
9.4.4 Effets de matrice	29
9.4.5 Contrôle qualité	29
9.4.6 Evaluation des performances au laboratoire.....	30

9.5	Analyses de confirmation	31
10	Expression des résultats.....	31
10.1	Fraction analysée	31
10.2	Résultats analytiques	31
10.2.1	DGT	31
10.2.2	POCIS	32
10.2.3	MEMB-SIL-M823.....	32
10.2.4	Estimation des incertitudes	32
10.3	Validation des résultats avant transmission	32
11	Références.....	34
12	Liste des annexes	34

Préambule

Les guides AQUAREF regroupent les recommandations techniques d'AQUAREF pour la réalisation des opérations d'échantillonnage et d'analyse dans les programmes de surveillance chimique liés à la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et la directive-cadre « stratégie pour le milieu marin » (DCSMM). Ils portent sur les eaux superficielles (eau, sédiment, biote) continentales et marines, les eaux souterraines et les eaux résiduaires urbaines et industrielles. Ils intègrent les dispositions de l'arrêté « surveillance » du 26 avril 2022, de l'arrêté « agrément des laboratoires » du 27 octobre 2011, de l'avis « limites de quantification » associé à celui-ci. Ils peuvent également être utilisés dans d'autres contextes de surveillance ou de diagnostic des milieux.

Les guides AQUAREF s'adressent aux opérateurs d'échantillonnage et d'analyse ainsi qu'aux maîtres d'ouvrages de prestations (demandeur) qui pourront utiliser les recommandations techniques pour élaborer leurs cahiers des charges.

Les recommandations techniques formulées sont basées sur l'état de l'art disponible à la date de rédaction, dont les retours d'expériences et les résultats des études AQUAREF. Elles visent à concilier l'objectif de fiabilité des données et la faisabilité opérationnelle de mise en œuvre.

Les termes « recommande », « doit » ou « recommandation » utilisés dans les guides AQUAREF indiquent que les pratiques décrites sont indispensables pour la qualité des données *in fine*. Des pratiques alternatives peuvent être mises en œuvre s'il est démontré que celles-ci conduisent à des résultats équivalents à la pratique recommandée. Les termes « propose » ou « proposition » sont utilisés pour des préconisations complémentaires, non indispensables, visant à répondre à des exigences qualitatives accrues/renforcées.

Pour les dispositions techniques non indiquées dans ses guides, AQUAREF recommande de s'appuyer sur les normes et documents techniques de référence en vigueur.

Les guides AQUAREF n'ont pas de valeur réglementaire. Leur utilisation, intégrale ou partielle, est faite sous la seule et entière responsabilité de l'utilisateur.

Les concepts et les définitions nécessaires à la lecture des guides sont regroupés dans un document unique « Opérations d'échantillonnages et d'analyses physico-chimiques pour la surveillance des milieux aquatiques – Définitions » mais certaines, spécifiques aux EIP, ont également été reprises dans le présent document.

http://www.aquaref.fr/system/files/Definitions_echantillonnage_analyse_VF.pdf

Les codes SANDRE indiqués sont applicables à la date de publication, mais susceptibles d'évolution ultérieure. Il appartient à l'utilisateur de vérifier leur actualisation :

<http://www.sandre.eaufrance.fr/Rechercher-une-donnee-d-un-jeu>

Chaque guide est référencé par son année de mise à jour. La dernière version annule et remplace les versions précédentes.

Guides AQUAREF disponibles :

<http://www.aquaref.fr/guide-recommandations-techniques-aquaref>

Guides échantillonnage « milieu »

- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en eau souterraine
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en plan d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental
- Guide des opérations d'échantillonnage en milieu marin (eau, sédiment, biote)

Guide conditionnement transport « biote »

- Conditionnement et transport des échantillons biote (poisson) en milieu continental (cours d'eau – plan d'eau)

Guides analyse « milieu »

- Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental
- Guide des opérations d'analyse physico-chimique du biote en milieu continental
- Guide des opérations d'analyse physico-chimique des sédiments et du biote en milieu marin

Spécificité DROM

- Opérations d'échantillonnage d'eau pour la surveillance des milieux aquatiques - Module spécifique DROM

Guides eaux résiduares

- Guide technique opérationnel des pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel
- Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux résiduares urbaines et industrielles dans le cadre des programmes de surveillance

Guides échantillonneurs intégratifs Passifs (EIP)

- Opérations d'échantillonnage par échantillonneurs intégratifs passifs en cours d'eau et eau littorale dans le cadre des programmes de surveillance DCE

1 Glossaire et définitions

Un certain nombre de vocabulaires, acronymes spécifiques à l'échantillonnage intégratif passif sont utilisés et doivent donc être définis.

DGT (Diffusive Gradients in Thin film ou Gradient diffusif en couche mince) :

Technique d'échantillonnage passif par laquelle un analyte du milieu de prélèvement se déplace à travers un milieu diffusif de faible épaisseur pour se fixer sur une phase spécifique des analytes à déterminer (par exemple une résine chélatante pour laquelle les métaux di ou trivalents ont une forte affinité) [FD T 90-012].

EIP :

Echantillonneur Intégratif Passif

POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler ou Echantillonneur intégratif pour les composés organiques polaires) :

Dispositif d'échantillonnage passif constitué d'une phase solide (adsorbant) comprise entre deux membranes microporeuses maintenues par deux anneaux en inox. Dispositif d'échantillonnage intégratif passif de composés organiques dont le coefficient de partage octanol/eau (log Kow) est généralement inférieur à 4 ; il est constitué d'une phase solide (adsorbant) comprise entre deux membranes microporeuses maintenues par deux anneaux en inox.

PRC (Performance Reference Compound ou composé de référence de performance) : composé ajouté dans l'échantillonneur avant exposition et ayant une affinité pour l'échantillonneur. Il se dissipe de l'échantillonneur pendant l'exposition et n'interfère pas avec les processus d'échantillonnage et d'analyse.

NOTE 1 : Les taux de dissipation (pertes) des PRC servent à fournir des informations, de façon réciproque, sur la cinétique d'accumulation des polluants in situ. [NF EN ISO 5667-23]

NOTE 2 : Ils permettent un étalonnage « in situ » de ces outils.

SR (Silicone Rubber ou membrane silicone) : dispositif d'échantillonnage passif constitué d'une feuille de silicone applicable aux composés organiques de log Kow compris entre 4 et 8.

Pilote : organisme réalisant la stratégie d'échantillonnage, les échantillonnages, responsable de la coordination de la prestation (c'est-à-dire l'ensemble des opérations : Etapes 1 à étape 9, Figure 1). Il est l'interlocuteur principal pour permettre la réalisation des étapes 10 et 11, Figure 1.

Echantillonnage passif : technique d'échantillonnage basée sur la diffusion d'un analyte du milieu échantillonné vers la phase réceptrice du dispositif d'échantillonnage passif à la suite d'une différence entre les potentiels chimiques de l'analyte dans les deux milieux : le flux net de l'analyte d'un milieu à l'autre se poursuit jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre les deux milieux ou jusqu'à ce que la période d'échantillonnage se termine [NF EN ISO 5667-23].

Phase intégrative d'un échantillonnage passif : phase d'échantillonnage pendant laquelle la cinétique d'accumulation d'un analyte dans la phase réceptrice du dispositif d'échantillonnage passif est approximativement linéaire, et pendant laquelle l'accumulation du dispositif d'échantillonnage passif est proportionnelle à la concentration moyenne pondérée dans le temps d'un analyte donné dans l'environnement [NF EN ISO 5667-23].

2 Généralités

Les guides échantillonnage Intégratif Passif (EIP) regroupent les recommandations techniques AQUAREF pour la mise en œuvre harmonisée des opérations d'échantillonnage, d'analyse par les échantillonneurs intégratifs passifs dans le cadre des programmes de surveillance des masses d'eaux DCE ou plus largement de surveillance ou de diagnostic des milieux. Ces guides visent à garantir la qualité des données nécessaire à leur exploitabilité. L'arrêté surveillance du 26 avril 2022 introduit les EIP comme support de surveillance pour la matrice eau pour l'évaluation des concentrations en moyenne annuelle. Il précise que pour les métaux, cette surveillance par EIP ne concerne que les eaux littorales et que la liste des substances pour lesquelles cette possibilité est ouverte sera définie par une note ministérielle.

Le présent guide formule différentes recommandations en matière d'opérations d'analyse. En raison de leur diversité, ce guide ne peut prétendre à un caractère exhaustif. Pour les dispositions non indiquées dans ce guide, notamment relatives à la validation des méthodes analytiques, le laboratoire prendra comme référence les normes et guides en vigueur :

- Norme NF T 90-210 (2018) « Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire » ;
- Norme NF ISO 11352 (2013) « Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité ;
- Norme NF ISO 21253-1 « Qualité de l'eau-Méthodes d'analyse de composés multi-classes - Partie 1 : critères pour l'identification des composés cibles par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie de masse »
- Norme NF EN ISO 5667-23 (2011) : Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 23 : Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface
- FD T90-012 : Qualité de l'eau Dosage des métaux : Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince
- Guide des opérations d'échantillonnage EIP correspondant aux étapes 1-5 de la Figure 1.

Les indications générales relatives à l'échantillonnage ponctuel des milieux eaux continentaux et marins sont disponibles dans les guides AQUAREF correspondant :

- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage en milieu marin (eau, sédiment, biote)

3 Chaîne de mesure par échantillonnage intégratif passif : Rôles et responsabilités des acteurs

Cycle de mesure par échantillonnage Intégratif Passif

La Figure 1 précise les différentes étapes du cycle de mesure par échantillonneur intégratif passif et notamment ses spécificités par rapport aux approches de surveillance des milieux aquatiques qui sont à ce jour mises en œuvre dans les programmes de surveillance DCE.

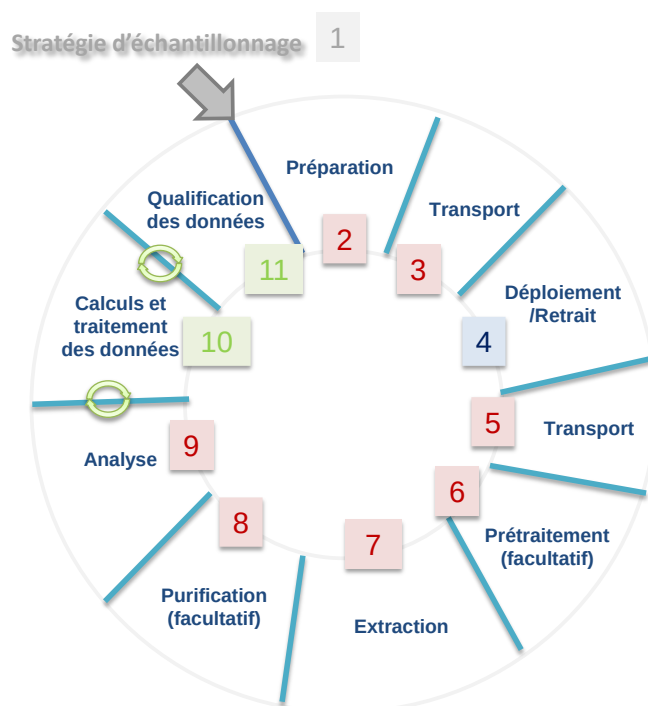


Figure 1 : Cycle de mesure par échantillonnage intégratif passif

Le présent guide formule différentes recommandations en matière d'opérations d'analyse des EIP déployés dans les eaux superficielles continentales et littorales qui correspondent aux étapes 2-3 ; 5-9 de la Figure 1. Il peut être appliqué dans le cadre d'une analyse réglementaire et dans une optique d'étude prospective.

Comme pour l'échantillonnage, la bonne pratique de l'analyse conditionne la fiabilité, la comparabilité des données de mesure et donc l'interprétation que l'on pourra en faire. Il est donc indispensable de prendre toutes les dispositions pour assurer la représentativité des échantillons lors du processus d'analyse au laboratoire depuis leur prise en charge jusqu'au rendu des résultats en quantité/EIP.

AQUAREF recommande que soit nommé un pilote : responsable de la coordination de la prestation. Ce dernier doit pouvoir justifier d'une expérience confirmée dans le domaine de la surveillance de la qualité des milieux aquatiques par des approches EIP. Il doit notamment avoir une connaissance et une maîtrise de l'ensemble du cycle de mesure par EIP. Il doit avoir la capacité pour prendre les décisions relatives à l'intervention et à tout incident ou difficulté qui pourrait survenir (changement du point de déploiement EIP en conséquence d'une baisse de hauteur de niveau d'eau, ruissellements inhabituels, décision de changement de la période de déploiement en cas de crue par exemple). Une bonne coordination entre le pilote et/ou le préleveur et le laboratoire¹ est indispensable pour la qualité des données notamment pour les étapes suivantes : respect des délais entre échantillonnage et analyse, respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation, transport...

Rôles et responsabilités des acteurs dans la chaîne de mesure par échantillonnage intégratif passif

Les mesures par échantillonnage intégratif passif impliquent une organisation différente de l'organisation des mesures sur eau par échantillonnage ponctuel. Leur mise en œuvre implique **une coordination et une communication renforcée entre les différents acteurs concernés** (acteurs techniques : personnel des

¹ Pour l'intégralité du guide, le terme laboratoire désigne le laboratoire en charge des analyses

laboratoires, personnel en charge des opérations de terrain, personnel en charge des calculs finaux ; et demandeur).

Le mode d'organisation de la chaîne de mesure est important : il détermine les rôles et responsabilités de chaque organisme impliqué dans ce processus complexe. En effet, la détermination de la concentration finale dans le milieu nécessite, à la fois des données issues du laboratoire (principalement la quantité mesurée dans l'outil) mais aussi des données relatives à l'échantillonnage comme par exemple la durée d'exposition ou les paramètres physico chimiques in situ (notamment température, conditions hydrodynamiques, ...). Par ailleurs, le rôle du laboratoire dans la connaissance et la maîtrise de l'outil d'échantillonnage intégratif passif est déterminant et plus délicat que le simple rôle dans le choix d'un flacon adapté pour un échantillonnage ponctuel classique.

Une organisation simplifiée de la chaîne de mesure par EIP a été proposée par AQUAREF ([1]) et illustrée dans la Figure 2. Ce guide se base sur cette organisation notamment pour ce qui concerne les responsabilités réciproques entre deux acteurs techniques identifiés : 1/ l'organisme nommé « pilote », qui dans cette organisation est en charge à la fois de la coordination opérationnelle générale de l'opération et aussi des campagnes d'échantillonnage et, 2/ le laboratoire.

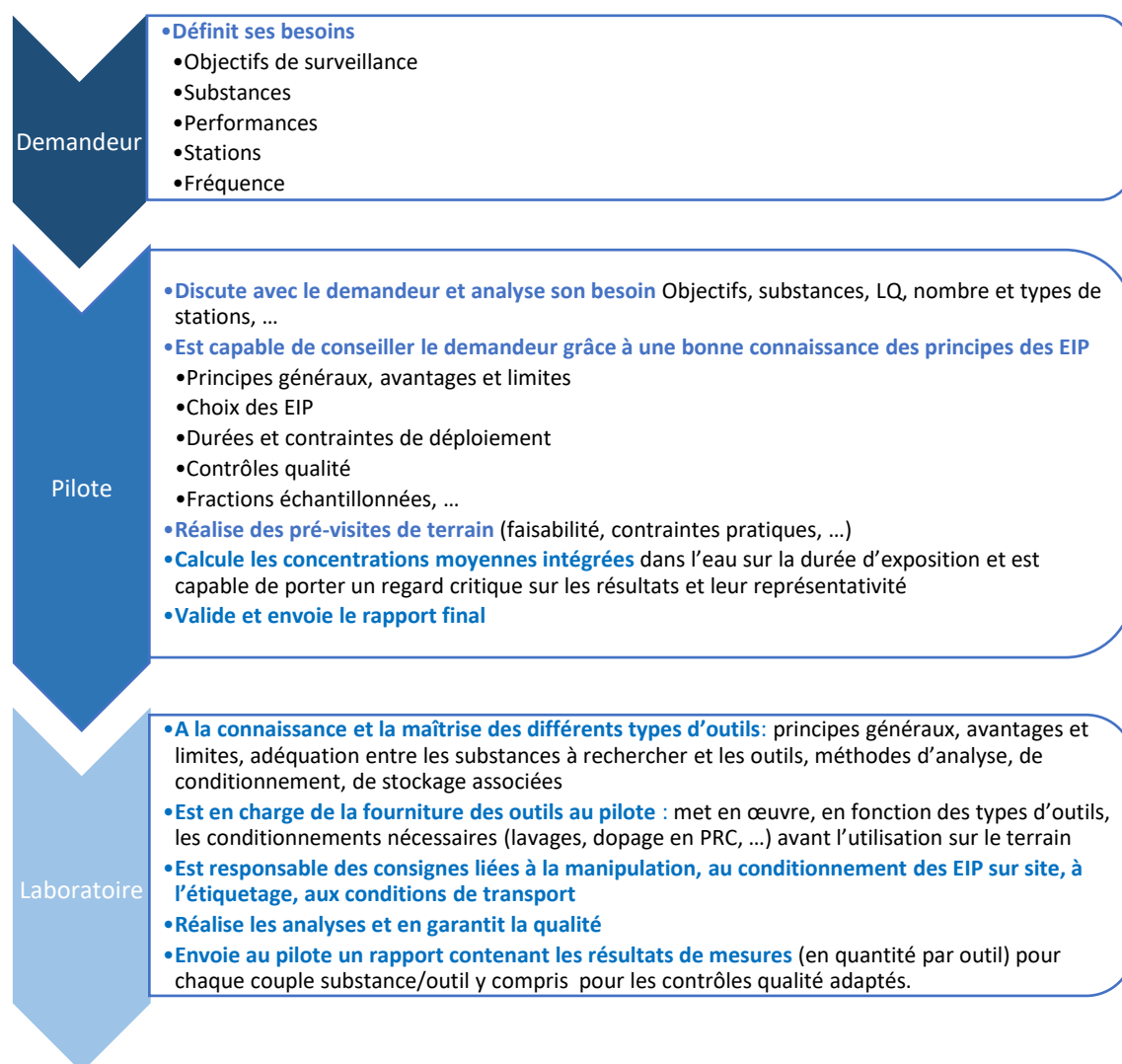


Figure 2 : Définition des rôles et responsabilités des acteurs de la chaîne de mesure par EIP

Ce schéma ne doit pas être considéré comme le seul mode d'organisation possible. Il s'agit d'un exemple qui permet à la fois de lister les rôles et responsabilités importants pour la mise en place d'une

surveillance par EIP et de les attribuer à 2 acteurs. D'autres types d'organisation basés sur des répartitions différentes des rôles et responsabilités sont envisageables (par exemple s'appuyant sur 3 acteurs techniques séparant « coordinateur des opérations techniques », « responsable terrain » et « laboratoire »). Les recommandations de ce document devront leur être adaptées.

3 Qualification, habilitation du personnel

Compte tenu du caractère récent de ces méthodes et de leur faible diffusion parmi les opérateurs, AQUAREF recommande qu'au moins une personne du laboratoire ait participé à une formation externe spécifique sur l'échantillonnage intégratif passif ou bien puisse justifier d'une expérience spécifique dans le domaine.

Dans le cas d'une relation contractuelle, AQUAREF recommande que le laboratoire apporte la preuve de la lecture de ce document et de tout autre document technique de référence attaché au programme de surveillance concerné (attestation de lecture par exemple).

Le personnel impliqué dans la réalisation des opérations présentées dans le guide devra également disposer d'une expérience dans la réalisation d'études portant sur les contaminants chimiques, les contraintes et précautions liées (spécifiques à la chimie des contaminants "traces") : organisation, contrôle qualité, procédures de nettoyage du matériel, maîtrise des risques de contamination des échantillons.

4 Démarche qualité

L'application, pour la surveillance "réglementaire" de la contamination chimique, des techniques d'échantillonnage intégratif passif sont relativement récentes et il n'existe pas encore au niveau français de programme d'accréditation spécifique. En l'absence de tels programmes, les recommandations sont :

- Le laboratoire rédige un plan d'assurance qualité. Ce document précise notamment les moyens que l'organisme (ainsi que sous-traitant et co-traitant) met à disposition pour assurer la réalisation des analyses dans les meilleures conditions et la responsabilité des différentes parties. Il liste notamment les documents de référence à respecter et propose un synoptique des organismes intervenants en précisant leur rôle et responsabilités dans le processus. Le plan d'assurance qualité détaille également les modalités de mise en œuvre des présentes recommandations techniques qui ne seraient pas prises en compte par le système d'assurance qualité du laboratoire.
- Le laboratoire met en œuvre, pour chaque méthode, les contrôles nécessaires permettant d'assurer la fiabilité des résultats (utilisation de matériaux de référence, ajouts dosés, étalons marqués, dilution de minéralisats, cartes de contrôle, blancs de méthode et doubles analytiques...).
- Le laboratoire participe, si elles existent, à des comparaisons inter laboratoires.
- La traçabilité documentaire des opérations doit être assurée à toutes les étapes de la préparation de la campagne jusqu'à la restitution des données.

5 Responsabilités du laboratoire en matière d'échantillonnage

5.1 Responsabilité organisationnelle

Un responsable, pilote, chargé d'assurer la bonne coordination entre les opérations d'échantillonnage et les analyses de laboratoire doit être identifié.

Le laboratoire est responsable en lien étroit avec le pilote :

- de la fourniture des outils au « pilote ». Dans ce cadre, il met en œuvre, en fonction des types d'outils, les conditionnements nécessaires (lavages, dopage en composé de référence de performance - PRC...) avant l'utilisation sur le terrain,
- des consignes liées à manipulation, au conditionnement des EIP sur site, à l'étiquetage, aux conditions de transport (température, délai...),
- de l'approvisionnement et de la vérification de l'absence de contamination de celui-ci,
- de la transmission des consignes d'utilisation des EIP, des contenants, des consignes de stockage avant et après exposition, de conditionnement et de transport des EIP,
- de la fourniture des EIP conformément au plan d'échantillonnage établi avec le pilote. La traçabilité de chaque EIP doit être garantie de manière non équivoque et pérenne (c'est-à-dire lisible après la période d'exposition).

5.2 Matériel à la charge du laboratoire et consignes associées

Le laboratoire doit :

- Mettre à disposition des opérateurs d'échantillonnage les EIP prêts à l'emploi en cohérence avec la stratégie d'échantillonnage définie avec le pilote.
- Le cas échéant mettre à disposition les supports de fixation des EIP.
- Mettre à la disposition des opérateurs d'échantillonnage les contenants destinés au stockage des EIP après exposition et le matériel nécessaire au conditionnement et au transport des échantillons (glacières, blocs eutectiques, enregistreurs de température...). Ce dernier doit avoir la capacité de maintenir une température de transport de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Pour le suivi de la température pendant le transport, facultatif, plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre flacon, enregistreur^[1]. La méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence et sa performance doit être décrite ;
- S'assurer que le matériel fourni (système de fixation, contenants, etc.) est exempt de contamination et adapté à l'usage visé
- Les points spécifiques sur lesquels doivent porter les contrôles et les modalités de détermination seront détaillés dans les parties dédiées à chaque type d'EIP ci-après
- Assurer l'identification précise des EIP fournis au regard des types d'EIP (ex : DGT-Chelex vs DGT Ox Fer – Les DGT Ox Fer ont une couleur orange liée à la couleur de la résine ou encore POCIS-HLB vs POCIS-GLY) et/ou des paramètres ou filières analytiques. Cette identification devra permettre une parfaite traçabilité depuis le départ du laboratoire, en passant par l'exposition puis par le retour au laboratoire.
- Fournir aux opérateurs d'échantillonnage, avant le début de la campagne d'échantillonnage, les consignes liées aux EIP (type, nombre, répliqués, blancs) et aux contenants (étiquetage, nature, volume, mode de manipulation), les consignes pour l'étiquetage, le conditionnement des

échantillons avant déploiement et sur site, le rinçage et le nettoyage des EIP et les consignes liées aux conditions de transport.

- Fournir le cas échéant le matériel et les consignes nécessaires à la réalisation de contrôles qualité terrain comme des blancs terrain ou des répliqués (EIP et contenants supplémentaires...).

6 Sélection des EIP

AQUAREF recommande d'apporter une très grande vigilance au processus de sélection des EIP. La répartition des responsabilités entre le pilote et le laboratoire concernant la fourniture (notamment le choix du fournisseur EIP), la préparation et le contrôle des EIP avant déploiement doit être définie précisément.

Sur la base des résultats de l'exercice de démonstration organisé en 2016-2018, AQUAREF propose les couples substances-EIP en Annexe 1². Cette liste est non exhaustive et pourra être complétée dans le futur par l'acquisition de données expérimentales en laboratoire ou sur le terrain.

Si d'autres couples substances-EIP sont proposés par le laboratoire, celui-ci devra faire la preuve, auprès du pilote, par des données étayées (bibliographiques/expérimentales) qu'il obtient des résultats équivalents (en concentrations moyennes intégrées dans l'eau) à ceux obtenus avec l'EIP proposé dans le tableau en Annexe 1.

Les EIP sont des outils commercialement disponibles. Cependant, il est possible pour le laboratoire de les fabriquer lui-même. Quel que soit le choix du laboratoire, il est impératif de respecter les spécifications décrites ci-dessous afin de garantir la qualité et la comparabilité des données. AQUAREF recommande que ce point soit documenté et tenu à disposition du pilote avant toute campagne de déploiement.

6.1 Sélection du DGT (Gradient diffusif en couche mince)

Les aspects à prendre en compte lors de la préparation ou l'achat de DGT sont les suivants :

- Le type de gel et sa taille de pores (certains gels ont un caractère « restrictif » et d'autres « non restrictif » en fonction principalement des tailles de pores). Il induit des vitesses de diffusion différentes vers la résine ainsi qu'une limitation de la diffusion de certains complexes de grande taille,
- L'épaisseur du gel,
- Le type de résine,
- La surface de contact (surface active en contact avec le milieu d'exposition).

Ces informations sont précisées dans la norme FD-T 90-012.

6.2 Sélection du POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

Les aspects à prendre en compte lors de la préparation ou l'achat de POCIS sont les suivants :

- Nature, quantité et granulométrie de la phase adsorbante,
- Nature et taille des pores de la membrane,
- Rapport surface membranes/quantité de phase dans l'intervalle $200 \pm 30 \text{ cm}^2/\text{g}$.

² Sur la base de l'étude de démonstration AQUAREF 2016-2018

6.3 Sélection des membranes silicone (SR)

A l'heure actuelle, il n'existe pas de fournisseurs commerciaux de ces membranes prêtes à l'usage. Des offres de service existent, proposées par les organismes de recherche européens (NIVA, RECETOX...) mettant à disposition des membranes dopées en PRC « à la demande ».

La phase brute silicone, sous forme de rouleaux de silicone est aussi disponible et demande ensuite la mise en place d'étapes de nettoyage/découpage/préparation/dopage en PRC avant utilisation.

En cas d'achat de la phase brute silicone, les aspects à prendre en compte sont les suivants :

- La nature du polymère, qui influe sur les coefficients de partage à appliquer. Il est donc nécessaire d'indiquer la référence exacte du fournisseur, dont l'épaisseur de la feuille silicone.

AQUAREF recommande l'utilisation des membranes SSP-M823® de 250 µm d'épaisseur.

En cas d'achat de membranes dopées en PRC, les aspects à prendre en compte sont les suivants :

- Référence exacte du polymère en adéquation avec celui pour lequel les coefficients de partage polymère-eau, Kpw, pour les composés d'intérêt et les PRC sont disponibles. AQUAREF recommande l'utilisation des membranes SSP-M823® de 250 µm d'épaisseur,
- Format des membranes (à déterminer en fonction de la configuration du système de déploiement des EIP pour disposer de membranes de dimensions adaptées). AQUAREF recommande l'utilisation du format 90 x 3 cm,
- Nature et concentrations des PRC présents dans la membrane
- Spécifications de conservation avant déploiement et après déploiement.

Les tableaux ci-dessous présentent les outils utilisés par AQUAREF lors de l'étude de démonstration ainsi que leurs caractéristiques principales et les codes SANDRE définis.

Tableau 1 : Codes support SANDRE des EIP-POCIS

SANDRE			Spécifications			
Code Support		Définition	Nature de la Phase	Nature de la Membrane	Taille de pores de la Membrane (µm)	Ratio surface / quantité de phase
86	POCIS-HLB	Echantillonneur intégratif passif de type POCIS constitué de membranes en (PES) de diamètre de pore 0,1 µm, d'une phase adsorbante de type Hydrophilic-Lipophilic Balance HLB (granulométrie 60 µm) et de rapport « surface de la membrane sur quantité de phase adsorbante » compris 200 ± 15% cm²/g.	HLB (granulométrie 60µm)	PES	0,1	200 ± 15% cm²/g
87	POCIS-Gly	Echantillonneur intégratif passif de type POCIS constitué de membranes en polyethersulfone (PES) de diamètre de pore 0,1 µm, d'une phase adsorbante de type polymère à empreinte moléculaire spécifique du glyphosate [1506] et de son métabolite AMPA [1907] et de rapport « surface de la membrane sur quantité de phase adsorbante » compris entre 220-230 cm²/g.	MIP-Glyphosate	PES	0,1	220-230 cm²/g

Concernant le POCIS-GLY certains outils commercialement disponibles ont une taille de pores de la membrane à 0,2 µm. Des résultats en laboratoire ayant démontré l'équivalence des constantes d'accumulation, cette deuxième configuration peut également être mise en œuvre.

Tableau 2 : Codes support SANDRE des EIP-DGT

SANDRE			Spécifications			
Code Support		Définition	Nature et épaisseur du gel diffusif	Nature de la membrane et taille de pores	Couche liante	Surface
89	DGT-CHELEX-OP	Echantillonneur intégratif passif constitué d'une membrane en Polyethersulfone (diamètre de pore 0,45 µm), d'un gel diffusif non restrictif (ou « open pore ») en Agarose Polyacrylamide de 0,8 mm d'épaisseur et d'une résine réceptrice de type Chelex 100®, caractérisé par une surface de contact de 3,14 cm ²	Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif	PES, 0,45 µm	chelex	3,14 cm ²
90	DGT-OXFE-OP	Echantillonneur intégratif passif de type DGT constitué d'une membrane en Polyethersulfone (diamètre de pore 0,45µm), d'un gel diffusif non restrictif (ou « open-pore ») en Agarose Polyacrylamide de 0,8 mm d'épaisseur et d'une résine réceptrice de type oxyde de fer, caractérisé par une surface de contact de 3,14 cm ²	Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif	PES, 0,45 µm	oxyde de fer	3,14 cm ²

Tableau 3 : Codes support SANDRE des EIP-SR

SANDRE			Spécifications				
Code Support		Définition	Nature de la membrane	Epaisseur membrane	Nature absorbant	Longueur/ Surface	Rapport massique lipide / membrane
92	MEMB-SIL-M823	Echantillonneur intégratif passif de type membrane silicone en polydimethylsiloxane (PDMS) de référence SSP-M823®, d'épaisseur 250 µm	Membranes en polydimethylsiloxane (PDMS) de référence SSP-M823®	250 µm	Non pertinent	80-100cm / 300 cm ²	non pertinent

7 Conditionnement et transport

Il est impératif d'utiliser des contenants adaptés pour garantir que les dispositifs d'échantillonnage passif individuels sont maintenus à l'abri de toute contamination, pendant le stockage et le transport jusqu'au site de déploiement, ainsi que durant le retour au laboratoire après la récupération.

Tableau 4 : Propositions de contenants pour le stockage et transport des EIP

Paramètres	Avant déploiement	Après déploiement	
		Emballage des outils avant mise en contenant	Contenant
Métaux -DGT	Sachet individuel "propre" en plastique pour conserver une bonne hydratation (gel/résines)	Non pertinent	Sachet individuel "propre" en plastique pour conserver une bonne hydratation (gel/résines)
Micropolluants organiques - POCIS	Sachet individuel scellé	Papier aluminium de qualité alimentaire en l'absence de sachet individuel	Sac en plastique de qualité alimentaire ou sachet individuel initial
Micropolluants organiques - SR	Boîte aluminium ou bocal en verre borosilicaté préalablement rincé solvant/four à pyrolyse/calcination	Non pertinent	Boîte aluminium ou bocal en verre borosilicaté préalablement rincé solvant/four à pyrolyse/calcination

La liste des paramètres présentés dans le Tableau 4, pour lesquels des spécifications sont fournies, est non-exhaustive. Si le laboratoire propose d'autres contenants que ceux du Tableau 4, il devra justifier (à partir de données bibliographiques ou expérimentales) que ce contenant n'impacte pas la fiabilité des données.

Les responsabilités concernant la conservation et le transport des échantillons entre la station de mesure et le laboratoire d'analyses doivent être clairement établies avant le début de la campagne. Dans tous les cas, une concertation étroite entre les différents intervenants, coordonnée par le pilote, doit être menée sur ce point.

Dès le conditionnement et pendant toute la durée de l'acheminement jusqu'au laboratoire d'analyses, les échantillons doivent être placés à l'obscurité, dans une enceinte isotherme propre, et équipée d'un système permettant de caler les EIP. L'enceinte doit être réfrigérée à 5 ± 3 °C préalablement à l'introduction des échantillons et être équipée du matériel nécessaire pour maintenir la température de l'enceinte frigorifique à 5 ± 3 °C. La température interne de l'enceinte doit être contrôlée et enregistrée à chaque reconditionnement de l'enceinte.

Les POCIS-GLY peuvent également être stockés et transportés avant déploiement à température ambiante. Il sera alors essentiel de vérifier maintien de l'humidité de l'outil.

Le pilote doit être informé immédiatement dès lors que la température de consigne est dépassée. L'organisme en charge doit mettre en place les actions correctives pour éviter ces dépassements.

8 Responsabilités du laboratoire en matière de réception des échantillons

8.1 Contrôles à réception

Bien que le respect de critères stricts de température soit moins critique que les échantillons d'eaux, ce paramètre doit cependant faire l'objet d'un suivi.

Le laboratoire doit effectuer un contrôle des échantillons à réception lors de l'enregistrement. Ce contrôle porte sur l'intégrité des membranes des EIP (membrane non déchirée, par exemple) et leur propreté, leur nombre, la conformité de l'identification des membranes des EIP et des contenants, du délai entre le

retrait des EIP (fin des opérations de déploiement) et la réception et de la température de l'enceinte frigorifique (5 ± 3 °C). Ce contrôle doit être enregistré.

En cas de non-respect de la consigne pour la température de l'enceinte, le laboratoire associera les résultats d'analyse d'un code commentaire indiquant le non-respect de la consigne et la valeur de la température observée. En cas de non-respect du délai entre échantillonnage et analyse (cf. 8.2), le laboratoire associera les résultats d'analyse d'un code commentaire indiquant le non-respect du délai. Le laboratoire avertira le pilote et des actions correctives pourront être engagées.

Si les EIP n'ont pas été ou insuffisamment nettoyés sur site, AQUAREF recommande que le laboratoire procède au nettoyage de l'EIP à l'eau ultrapure. Si nécessaire, le recours à un nettoyage plus poussé à l'aide d'un papier absorbant propre ou d'une éponge métallique propre selon l'outil POCIS et/ou SR peut être envisagé. Les EIP nettoyés seront réemballés et stockés dans leurs contenants initiaux ou des contenants propres.

- Pour les DGT, le point d'attention porte sur le maintien de l'humidité dans les pochettes hermétiques,
- Pour les SR, le point d'attention est sur le nettoyage des membranes avant congélation,
- Pour les POCIS, le point d'attention est sur l'intégrité des membranes pour ne pas perdre de la phase adsorbante.

Les remarques (encrassement, détérioration, problème de conditionnement, etc.) des outils ainsi que les manipulations (reconditionnement, nettoyage, etc.) devront être tracées par le laboratoire et portées à la connaissance du pilote.

8.2 Délais de mise en analyse

Le délai de mise en analyse correspond au temps entre le retrait des EIP du milieu et les étapes analytiques critiques destinées à éviter l'évolution de l'échantillon. Ces étapes sont :

- La congélation (-18 °C) pour les membranes MEMB-SIL-M823®, POCIS-HLB,
- Le stockage à une température de 3 ± 2 °C pour les DGT et POCIS-Gly,
- Le démontage des EIP et l'élution/extraction de la phase réceptrice ou membrane.

Pour les DGT, en plus du stockage à une température de 3 ± 2 °C, AQUAREF recommande de réaliser l'élution au plus tard dans les 15 jours suivant la fin de la période d'exposition (ceci afin d'éviter l'assèchement du gel et faciliter le démontage).

Pour les autres EIP, AQUAREF propose de démarrer la mise en analyse au plus tard :

- dans les 3 mois pour les MEMB-SIL-M823
- dans les 30 jours pour les POCIS-HLB
- dans les 48 heures pour les POCIS-Gly.

Un délai de mise en analyse plus long peut être accepté sous réserve que la stabilité du paramètre soit démontrée (preuve documentaire³ ou expérimentale) et que ce délai n'ait pas d'autre impact sur la fiabilité des analyses. Le laboratoire doit communiquer ces informations au pilote.

³ Textes de référence, travaux AQUAREF^[8], ...

9 Analyse

9.1 Recommandations générales pour assurer la fiabilité des analyses

A ce jour, il n'existe pas d'accréditation au niveau national ni d'exigence spécifique (réglementaire, normative) aux EIP. Cependant, AQUAREF rappelle que les principes des méthodes de mesure-préparation de l'échantillon et analyse instrumentale- mises en œuvre pour analyser les EIP sont communs à ceux communément utilisés pour les matrices (eaux, sédiment et/ou biote) de la surveillance réglementaire des milieux aquatiques (ex : ICPMS, LC MSMS...). Afin de garantir la qualité des données de mesure, AQUAREF recommande que :

- Le laboratoire s'engage à réaliser les analyses dans le respect des prescriptions des normes NF, EN ou ISO lorsqu'elles existent et répondent aux performances analytiques décrites dans le cahier des charges. La norme NF EN ISO 5667-23 ne peut pas être revendiquée pour l'analyse.
- Les méthodes d'analyse des EIP utilisées par le laboratoire soient adaptées à partir de méthodes pour lesquelles le laboratoire d'analyses est accrédité/agréé.
- Pour les EIP, le laboratoire utilise des protocoles fournis par le fabricant/ fournisseur ou ceux fournis dans le présent guide. Si le laboratoire analyse un couple paramètre – EIP non décrit dans ce guide, AQUAREF conseille d'utiliser les protocoles détaillés dans les publications révisées par les pairs. Les fiches méthodes AQUAREF peuvent servir de base pour développer des méthodes d'analyse d'EIP. Elles sont listées en Annexe2-6.
- Afin de limiter les risques de contaminations, AQUAREF recommande que le laboratoire mette en œuvre les mêmes procédures que celles existant pour l'analyse des paramètres visés par l'étude dans les autres matrices de surveillance, au besoin en adaptant la fréquence de suivi. Le laboratoire veillera à ne pas stocker les EIP avant et après déploiement dans des lieux de stockage d'échantillons potentiellement très contaminés.
- Les performances des méthodes de mesure par EIP seront établies en suivant les principes de la norme NF T90-210 lorsque cela est techniquement possible ou en suivant certaines recommandations du présent guide notamment pour la détermination des limites de quantification. Le laboratoire pourra également consulter les recommandations AQUAREF pour garantir la qualité des données de surveillance par échantillonnage passif [1].
- Les principales caractéristiques à déterminer pour évaluer les performances d'une méthode de mesure par EIP sont les suivantes : adéquation du modèle d'étalonnage, répétabilité, fidélité intermédiaire, limite de quantification, rendement, spécificité, incertitudes.
- Le laboratoire précise sa politique quant à la correction des résultats par le rendement d'extraction pour les composés organiques et par les blancs (POCIS, SR). Pour les DGT, la correction par le facteur d'élution (fe) est obligatoire.
- Dès lors qu'elles existent, le laboratoire doit participer à des comparaisons interlaboratoires (CIL) de type essais d'aptitude pour les EIP et paramètres revendiqués. Cependant, les CIL sont rares à l'exception des essais QUASIMEME sur les SR/POCIS. De même, il n'existe à ce jour aucun matériau de référence certifié (MRC) permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure par EIP mises en œuvre. En l'absence d'outils du contrôle de la qualité, le laboratoire doit mettre en place une politique de contrôles qualité supplémentaires. Par exemple, en organisant des comparaisons avec un autre laboratoire, en analysant dans chaque série un contrôle positif (ex. , EIP dopé).
- L'ensemble de ces éléments techniques doit être repris et justifié dans un document synthétique.
- Le laboratoire signale au pilote préalablement à la campagne d'analyse concernée toutes modifications des méthodes d'analyse ou de leurs performances, notamment limites de quantification, ou tout élément demandé par celui-ci.

9.2 Recommandations pour l'analyse des DGT

AQUAREF recommande de se conformer à la norme FD-T 90-012 qui comprend la préparation et la manipulation des DGT avant et après exposition, l'analyse, les contrôles qualité et des éléments concernant la vérification des performances analytiques. Seuls quelques éléments de cette norme sont repris ici. Bien que cette norme spécifie un mode opératoire mettant en œuvre des DGT-CH, son domaine d'application peut être élargi à d'autres types d'outils notamment les DGT-FH sous réserve de respecter les principes décrits.

9.2.1 Méthode d'analyse des DGT

La méthode repose sur une première étape d'élution de la résine chélatante suivie par une analyse instrumentale. Un exemple de protocole détaillé est fourni en Annexe 2.

Préparation DGT

Plusieurs protocoles d'élution peuvent être mis en œuvre selon les recommandations des fournisseurs. Cette étape du protocole est caractérisée en général par un paramètre appelé facteur d'élution f_e . Il représente le rendement d'extraction de l'analyte depuis la résine vers la solution. Ce f_e dépend du type de protocole d'extraction utilisé (concentration et volume d'acide, temps d'agitation, nature du métal). Dans le cadre de l'exercice de démonstration organisé en 2016-2018 par AQUAREF, une élution avec un volume compris entre 1 et 2,5 mL de HNO_3 1 M pendant 24 heures à température ambiante a été appliquée. Dans ces conditions, les f_e du tableau ci-dessous peuvent être utilisés. Concernant notamment l'arsenic et le sélénium, des concentrations d'acide plus importantes permettent d'augmenter les f_e . AQUAREF recommande que le laboratoire vérifie, au besoin par une méthode simplifiée (Cf FD T90-012 paragraphe 9.5.2), ces f_e avant mise en œuvre de la méthode.

Tableau 5 : Facteur d'élution pour les couples métal/DGT dans des conditions d'élution de référence

Paramètre	SANDRE	DGT	f_e (pour une élution avec HNO_3 1 M)
Aluminium	1370	DGT-CH	0,8
Antimoine	1376	DGT-FH	0,8
Arsenic	1369	DGT-FH	0,4
Baryum	1396	DGT-CH	0,8
Béryllium	1377	DGT-CH	1
Cadmium	1388	DGT-CH	1
Cobalt	1379	DGT-CH	0,8
Cuivre	1392	DGT-CH	0,8
Fer	1393	DGT-CH	0,7
Manganèse	1394	DGT-CH	0,8
Nickel	1386	DGT-CH	0,8
Plomb	1382	DGT-CH	0,8
Sélénium	1385	DGT-FH	0,2
Uranium	1361	DGT-CH	0,8
Vanadium	1384	DGT-FH	0,8
Zinc	1383	DGT-CH	0,8

Pour Se, je vous propose d'ajouter en note que le f_e estimé avec l'élution HNO_3 1M est faible (0,2). L'utilisation d'acide plus concentré permet d'accéder à des facteurs d'élution plus élevés et donc meilleurs pour la qualité des résultats. Cependant cette élution a été utilisée car plus facile à mettre en œuvre et elle permet d'obtenir des résultats corrects pour les autres éléments analysés sur la résine FH.

Analyse instrumentale

Les analyses peuvent être réalisées par ICP-MS (selon la norme NF EN ISO 17294) ou ICP-AES (selon la norme NF EN ISO 11885). Compte tenu des faibles niveaux de concentration généralement visés, l'ICP-MS est à privilégier.

9.2.2 Contrôle qualité

Les contrôles qualité et procédures de vérification des performances des méthodes d'analyse retenues doivent être rigoureusement effectués. En particulier, l'analyse de blancs DGT doit être mise en œuvre selon une fréquence adaptée aux risques de contamination et aux objectifs de l'étude. Les contrôles qualité permettront de caractériser certains critères de performances de la méthode, il convient de fait d'y accorder une attention particulière.

9.2.3 Caractérisation des performances de la méthode

Les recommandations et propositions formulées ci-dessous s'appuient sur la norme FD T90-012.

Limite de quantification

- Cas des paramètres pour lesquels les blancs laboratoire sont positifs

Il est recommandé d'estimer la limite de quantification de la méthode comme étant égale à la moyenne des résultats obtenus sur les blancs de laboratoire réalisés dans des conditions de fidélité définies par le laboratoire plus dix fois l'écart-type des résultats obtenus sur ces blancs.

Pour réaliser l'estimation de la limite de quantification à l'aide de blancs de laboratoire, il importe que le laboratoire caractérise les blancs notamment en essayant d'identifier quelle en est la source principale. Il s'attachera alors à réaliser les blancs destinés à estimer la limite de quantification en faisant varier les conditions qui contribuent le plus à la variabilité de ces blancs (lots d'échantillonneurs, matériel du laboratoire...).

$LQ = \text{Moyenne des blancs} + 10 \times \text{écart-type des blancs}$

- Cas des paramètres pour lesquels les blancs laboratoire sont négatifs

Pour les paramètres pour lesquels il n'y a pas de quantification dans les blancs, la LQ peut être déterminée par extrapolation à partir de la LQ de la méthode instrumentale (estimation de la LQ en quantité dans la résine à partir des conditions d'élution).

Taux de récupération (justesse)

AQUAREF recommande de se conformer au protocole décrit dans la norme FDT90-012 (§9.5.2) ou de l'adapter aux conditions du laboratoire. Le principe de la procédure repose sur la préparation d'une solution d'eau ultrapure à pH compris entre 5 et 7 (20 mL NaNO₃ 1 M) pour 2 litres d'eau ultrapure) dopée en éléments d'intérêt de manière à obtenir une concentration comprise entre 10 et 100 µg/L. La solution ainsi préparée est laissée équilibrer afin de garantir l'homogénéité. Avant l'introduction des DGT, il conviendra de prélever un aliquot afin de pouvoir vérifier la concentration de la solution à T_{initial} et également de contrôler sa température. Il est recommandé de déployer les DGT pendant une période minimale de 5 heures sous agitation douce. Au retrait des DGT, prélever un aliquot de la solution afin de pouvoir vérifier la concentration de celui-ci à T_{final} et vérifier la température de la solution. Procéder à l'analyse des matériaux et au calcul de la concentration moyenne DGT. AQUAREF propose de réaliser ces déterminations en suivant les plans d'expérience proposés par la NF T 90-210 : 6*3 réplicats (dont LQ)*2 réplicats DGT dans des conditions de fidélité intermédiaire.

Des taux de récupération compris entre 90 % et 110 % pour chaque élément doivent être obtenus. Ils ne doivent pas être inférieurs à 80 % ou supérieurs à 120 %.

Fidélité

Les caractéristiques de fidélité de la méthode, répétabilité et fidélité intermédiaire, seront estimées par l'exploitation de répliquats effectués durant l'étude des taux de récupération.

9.3 Recommandations pour l'analyse des POCIS

9.3.1 Qualification du lot avant mise en œuvre

Si le fournisseur ne délivre aucun élément de caractérisation des POCIS, AQUAREF propose que le laboratoire qualifie, par une procédure simplifiée sur un triplicat POCIS, chaque nouveau lot avant mise en œuvre.

Le principe repose sur la mise en œuvre d'une extraction sur phase solide (SPE) avec la phase réceptrice du POCIS.

La méthodologie suivante est proposée :

- Récupérer la phase réceptrice du POCIS dans un tube avec frittés (préalablement pesé à vide) de manière à reconstituer une cartouche SPE ;
- Doper un petit volume d'eau de laboratoire (par exemple 50 mL d'eau Evian, sans ajustement pH ou tampon) avec un mélange de composés d'intérêt en concentrations connues. La concentration dopée dans l'échantillon doit permettre d'atteindre une quantité déposée supérieure à la limite de quantification de la méthode de mesure ;
- Faire percoler sous vide léger ;
- Ajouter les traceurs d'extraction (analogues marqués) dans un petit volume de solvant organique (quelques μL) ;
- Sécher la phase sous vide ;
- Eluer et analyser selon le protocole d'élution mis en œuvre dans la méthode de mesure par EIP.

Calculer le taux de récupération de chaque composé d'intérêt. Un taux de récupération compris entre 90-120 % est généralement obtenu.

9.3.2 Méthodes d'analyse des POCIS

Les principes de préparation des POCIS sont comparables aux approches de SPE pour l'analyse des eaux. Selon le type de paramètres visés, l'analyse pourra être réalisée par chromatographie en phase liquide ou gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Des exemples de protocoles d'analyses sont fournis en Annexe 3.

9.3.3 Effets de matrice

Des effets de matrice sont communément rencontrés dans les analyses d'ultra-traces dans le cadre de la surveillance de la qualité des eaux. Ils peuvent être particulièrement exacerbés lors de l'analyse de POCIS. En effet, l'outil concentre les analytes d'intérêt et permet de réaliser les analyses à des concentrations plus hautes. Cependant d'autres éléments constitutifs de la matrice, notamment les matières organiques dissoutes dans l'eau, peuvent également être concentrés dans l'outil au cours de l'exposition dans le milieu, et générer des effets de matrice importants lors des analyses.

Pour maîtriser ces effets de matrices, AQUAREF recommande :

- d'utiliser un nombre suffisant d'étalons et/ou traceurs internes afin de pouvoir corriger/compenser ces effets,
- de diluer (facteur 10) ou fractionner l'extrait avant analyse dans le respect des performances LQ de la méthode,
- de procéder à une approche d'ajouts dosés

Pour caractériser les effets de matrice, AQUAREF propose de procéder avec une approche simplifiée permettant de s'affranchir de l'exposition de POCIS in situ. La procédure repose sur l'extraction d'un large volume d'eaux naturelles (représentatives des contextes des futurs déploiement POCIS) compris entre 2 et 2,5 litres sur une cartouche HLB. Eluer les cartouches HLB avec le même protocole que celui qui sera utilisé pour l'élution des POCIS. Les extraits obtenus sont alors divisés en 2 : le premier est analysé tel quel, le second est dopé avec un mélange des composés d'intérêt et les EI. Il est recommandé de réaliser cette étude à différents niveaux de concentrations couvrant le domaine d'application de la POCIS (LQ, 20 % et 80 % du domaine d'étalonnage). Les effets matriciels sont alors estimés selon la formule suivante :

$$((A_{\text{POCIS dopé}} - A_{\text{POCIS non dopé}}) - A_{\text{étalon}}) / A_{\text{étalon}} * 100$$

Avec :

$A_{\text{POCIS dopé}}$: abondance du paramètre dans l'extrait POCIS dopé post extraction

$A_{\text{POCIS non dopé}}$: abondance du paramètre dans l'extrait POCIS non dopé

$A_{\text{étalon}}$: abondance du paramètre dans un point étalon dopé avec la même quantité que l'échantillon POCIS dopé post extraction

9.3.4 Paramètres complémentaires à déterminer : quantité de phase réceptrice

Il s'agit d'un résultat en tant que tel qui devra faire partie intégrante du rapport d'essai. Ce paramètre doit être déterminé sur chaque échantillon de POCIS. Un protocole de détermination est proposé en Annexe 3. Cette donnée doit être transmise au pilote car elle participe à la qualification des données en vue des calculs de concentration dans le milieu.

9.3.5 Contrôle qualité

Les contrôles qualité et procédures de vérification des performances des méthodes d'analyse retenues doivent être rigoureusement effectués. En particulier, le contrôle des taux de récupération globaux (c'est-à-dire prenant en compte les effets de matrice) doit être mis en œuvre selon une fréquence adaptée aux risques aux objectifs de l'étude. Concernant les blancs, leur fréquence doit être adaptée aux risques de contamination et dépendra donc des paramètres analysés. Les paramètres pour lesquels des problèmes de blancs sont rencontrés pour les analyses des autres matrices/supports de la surveillance sont particulièrement à considérer. Les contrôles qualité permettront de caractériser certains critères de performances de la méthode, il convient de fait d'y accorder une attention particulière.

9.3.6 Evaluation des performances au laboratoire

Les paramètres de performances à déterminer sont la limite de quantification, les rendements et la fidélité intermédiaire.

Limite de quantification (LQ)

- Cas des paramètres pour lesquels les blancs laboratoire sont positifs

Il est recommandé d'estimer la limite de quantification de la méthode comme étant égale à la moyenne des résultats obtenus sur les blancs de laboratoire réalisés dans des conditions de fidélité intermédiaire plus dix fois l'écart-type des résultats obtenus sur ces blancs.

Pour réaliser l'estimation de la limite de quantification à l'aide de blancs de laboratoire, il importe que le laboratoire caractérise les blancs notamment en essayant d'identifier quelle en est la source principale. Il s'attachera alors à réaliser les blancs destinés à estimer la limite de quantification en faisant varier les conditions qui contribuent le plus à la variabilité de ces blancs (lots d'échantillonneurs, matériel du laboratoire...).

$$LQ = \text{Moyenne des blancs} + 10 \times \text{écart-type des blancs}$$

- Cas des paramètres pour lesquels les blancs laboratoire sont négatifs

Pour les paramètres pour lesquels il n'y a pas de quantification dans les blancs, AQUAREF propose que la LQ soit déterminée en suivant les plans d'expérience et la définition (EMA 60 %) de la NF T 90-210 et en appliquant le protocole proposé pour la Qualification du lot avant mise en œuvre. Si des effets matriciels importants demeurent, le laboratoire devra le prendre en compte dans l'estimation de sa LQ.

Taux de récupération (justesse)

Les taux de récupération peuvent être déterminés en suivant le protocole proposé pour la Qualification du lot avant mise en œuvre. AQUAREF propose de réaliser ces déterminations en suivant les plans d'expérience proposés par la NF T 90-210 : 6*3 niveaux de concentrations (dont LQ) * 2réplicats POCIS dans des conditions de fidélité intermédiaire.

Fidélité

Les caractéristiques de fidélité de la méthode, répétabilité et fidélité intermédiaire, seront estimées par l'exploitation de réplicats effectués durant l'étude des taux de récupération.

9.4 Recommandations pour l'analyse des membranes MEMB-SIL-M823

9.4.1 Sélection et niveau de dopage des PRC

AQUAREF recommande de suivre les recommandations ci-dessous, issues en partie de la norme NF EN ISO 5667 : 23.

Lorsqu'il est possible d'utiliser des composés de référence de performance (PRC), sélectionner les composés appropriés en fonction des composés à échantillonner. Il n'est pas possible d'utiliser un analogue marqué de chaque composé à échantillonner.

L'objectif est de sélectionner les composés de manière à couvrir la gamme de coefficients de partage octanol/eau des analytes à échantillonner afin de permettre idéalement une élimination de 20 % à 50 % des PRC dopés dans la phase réceptrice sur la période d'exposition. La valeur de 15 jours d'exposition a été sélectionnée pour faciliter une exposition simultanée des différents outils, mais les membranes silicone peuvent être déployées sur une plus grande période (plusieurs mois).

Concernant le niveau de dopage des PRC dans les échantillonneurs, AQUAREF recommande de doper au minimum à 50 fois la LQ du laboratoire et en respectant les proportions relatives entre les PRC présentées dans le Tableau 6.

Le laboratoire doit être vigilant, lors de la sélection des PRC, que ces derniers ne soient pas des étalons internes des méthodes analytiques déjà mises en œuvre au sein du laboratoire. Le laboratoire devra inclure les PRC dans le protocole de validation de méthode au même titre que les substances d'intérêt de l'étude. Ces données devront être documentées et tenues à disposition du pilote.

AQUAREF propose l'usage des PRC qui ont été éprouvés dans le cadre de l'exercice de démonstration RSP-EIP (période de 15 j d'exposition), indiqués en gras dans le Tableau 6. Il est possible d'utiliser d'autres PRC mais AQUAREF ne les a pas testés.

Tableau 6 : Liste de PRC pour les SR

Nom du paramètre	Définition du paramètre	Code Sandre
------------------	-------------------------	-------------

PRC-PCB 10	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence de performance) se rapportant au PCB 10 (composé de formule chimique $C_{12}H_8Cl_2$) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $(Qté\ EIP\ référence - Qté\ EIP\ exposé) / Qté\ EIP\ référence * 100$ exprimée en %	8529
PRC-PCB 104	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence de performance) se rapportant au PCB 104 (composé de formule chimique $C_{12}H_5Cl_5$) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) situ selon la formule : $(Qté\ EIP\ référence - Qté\ EIP\ exposé) / Qté\ EIP\ référence * 100$ exprimée en %	8550
PRC-PCB 112	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence de performance) se rapportant au PCB 112 (composé de formule chimique $C_{12}H_5Cl_5$) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) situ selon la formule : $(Qté\ EIP\ référence - Qté\ EIP\ exposé) / Qté\ EIP\ référence * 100$ exprimée en %	8551
PRC-PCB 14	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence de performance) se rapportant au PCB 14 (composé de formule chimique $C_{12}H_8Cl_2$) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $(Qté\ EIP\ référence - Qté\ EIP\ exposé) / Qté\ EIP\ référence * 100$ exprimée en %	8552
PRC-PCB 145	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence de performance) se rapportant au PCB 145 (composé de formule chimique $C_{12}H_4Cl_6$) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) situ selon la formule : $(Qté\ EIP\ référence - Qté\ EIP\ exposé) / Qté\ EIP\ référence * 100$ exprimée en %	8553
PRC-PCB 204	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence de performance) se rapportant au PCB 204 (composé de formule chimique $C_{12}H_2Cl_8$) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) situ selon la formule : $(Qté\ EIP\ référence - Qté\ EIP\ exposé) / Qté\ EIP\ référence * 100$ exprimée en %	8554
PRC-PCB 29	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence de performance) se rapportant au PCB 29 (composé de formule chimique $C_{12}H_7Cl_3$) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $(Qté\ EIP\ référence - Qté\ EIP\ exposé) / Qté\ EIP\ référence * 100$ exprimée en %	8555
PRC-PCB 55	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence de performance) se rapportant au PCB 55 (composé de formule chimique $C_{12}H_6Cl_4$) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $(Qté\ EIP\ référence - Qté\ EIP\ exposé) / Qté\ EIP\ référence * 100$ exprimée en %	8556

PRC-PCB 78	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence de performance) se rapportant au PCB 78 (composé de formule chimique C₁₂H₆Cl₄) au cours du processus de déploiement in situ d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : (Qté EIP référence-Qté EIP exposé)/ Qté EIP référence * 100 exprimée en %	8557
-------------------	---	------

Le Tableau 7 présente les rapports relatifs de concentrations de PRC par rapport au PCB 10 à cibler dans le dopage des SR. Les concentrations initiales devront permettre de quantifier à minima 10 % de la concentration initiale après déploiement.

Tableau 7 : Rapport relatif de concentrations en PRC dans les SR

	Rapport des concentrations de PRC par rapport au PCB 10
PCB 10	1
PCB 14	1
PCB 29	0,5
PCB 55	0,5
PCB 78	0,5
PCB 104	0,5
PCB 112	0,3
PCB 145	0,3
PCB 204	0,1

9.4.2 Qualification du lot MEMB-SIL-M823 à réception du fournisseur (le cas échéant) et avant mise en œuvre

Si la membrane est achetée, AQUAREF recommande que le laboratoire obtienne de la part du fournisseur les éléments concernant le protocole de nettoyage, les conditions de stockage, le délai optimal de stockage avant mise en œuvre, les niveaux de concentration (associés à la dispersion) des PRC du lot considéré.

A réception, les membranes peuvent être fournies dans des boîtes communes, il est alors à la charge du laboratoire de les répartir dans des contenants ad hoc (Tableau 4).

En l'absence de complétude des informations fournies et considérant le fort impact du blanc SR sur l'exploitabilité des résultats, AQUAREF préconise un contrôle à réception du lot.

Si la membrane dopée en PRC est produite par le laboratoire, les mêmes éléments seront nécessaires et réalisés systématiquement par le laboratoire pour qualifier le lot.

Ces vérifications des niveaux de concentration de PRC et de la valeur des blancs sont réalisées par l'analyse d'un triplicat de SR par lot.

En complément, AQUAREF recommande que le laboratoire procède, au besoin par une expérimentation simplifiée (1 SR), à la vérification des niveaux de concentrations des PRC avant chaque campagne de déploiement mettant en œuvre un lot de SR.

Critères d'acceptation :

La tolérance sur la concentration initiale de PRC est de rester dans les critères de ratio entre les différents PRC (Tableau 7). Concernant l'homogénéité du lot, critère impactant directement les résultats, la variabilité sur le triplicat doit être inférieure à 15 %.

Concernant les blancs, la concentration initiale des composés cibles doit être inférieure à la LQ dans l'outil déterminée par le laboratoire.

9.4.3 Méthodes de mesure MEMB-SIL-M823

Des exemples de protocoles pour différentes classes de contaminants sont fournis en Annexe 5.

AQUAREF recommande la mise en œuvre d'étapes de purification spécifiques pour garantir la fiabilité des analyses (sensibilité et reproductibilité). Les méthodes de purification mises en œuvre dans le cadre de l'analyse de biote peuvent être transposées à l'analyse des membranes.

9.4.4 Effets de matrice

Des effets de matrice sont communément rencontrés dans les analyses ultra-traces dans le cadre de la surveillance. Ils peuvent être particulièrement exacerbés lors de l'analyse de SR. En effet, l'outil concentre les analytes d'intérêt et permet de réaliser les analyses à des concentrations plus hautes. Cependant, des éléments constitutifs de la membrane (polymères) sont susceptibles d'être extraits en même temps que les analytes d'intérêt et, par la suite, d'interférer avec l'analyse, y compris lorsque que des protocoles de purification sont mis en œuvre.

Pour caractériser et maîtriser ces effets de matrices, AQUAREF recommande :

- d'utiliser un nombre suffisant d'étalons et/ou traceurs internes afin de pouvoir corriger/compenser ces effets,
- de diluer (facteur 10) ou fractionner l'extrait avant analyse dans le respect des performances LQ de la méthode,
- de procéder à une approche d'ajouts dosés

Pour réaliser ces études d'effets de matrice, AQUAREF propose de procéder avec une approche simplifiée permettant de s'affranchir du déploiement de SR in situ. La procédure repose sur l'extraction/purification de SR avec le protocole optimisé. Les extraits obtenus sont alors divisés en 2 : l'un des extraits est dopé avec un mélange des composés d'intérêt/PRC et les EI, l'autre extrait est analysé tel quel. Il est recommandé de réaliser cette étude à différents niveaux de concentrations couvrant le domaine d'application de la SR (LQ, 20 % et 80 % du domaine d'étalonnage).

Les effets matriciels sont alors estimés selon la formule suivante :

$$((A_{SR \text{ dopé}} - A_{SR \text{ non dopé}}) - A_{\text{étalon}}) / A_{\text{étalon}} * 100$$

Avec :

$A_{SR \text{ dopé}}$: abondance du paramètre dans l'extrait POCIS dopé post extraction

$A_{SR \text{ non dopé}}$: abondance du paramètre dans l'extrait POCIS non dopé

$A_{\text{étalon}}$: abondance du paramètre dans un point étalon dopé avec la même quantité que l'échantillon POCIS dopé post extraction

9.4.5 Contrôle qualité

Les contrôles qualité et procédures de vérification des performances des méthodes d'analyse retenues doivent être rigoureusement effectués. En particulier, le contrôle des taux de récupération globaux (c'est-à-dire prenant en compte les effets de matrices) doit être mis en œuvre selon une fréquence adaptée aux risques aux objectifs de l'étude. Concernant les blancs, leur fréquence doit être adaptée aux risques de contamination et dépendra donc des paramètres analysés. Les paramètres pour lesquels des problèmes de blancs sont rencontrés pour les analyses des autres matrices/supports de la surveillance sont

particulièrement à considérer. Les contrôles qualité permettront de caractériser certains critères de performances de la méthode, il convient de fait d'y accorder une attention particulière.

9.4.6 Evaluation des performances au laboratoire

Deux groupes de composés sont à considérer dans la validation :

- les PRCs, présents à fortes concentrations dans les SR et donc dans les extraits, dont on veut suivre l'élimination. La perte attendue lors des expositions étant de 20 à 80 %, la validation de méthode pourra être faite autour de la valeur de dopage des membranes.
- les composés natifs (cibles des études de surveillance) accumulés du milieu vers la membrane à des niveaux de concentrations très variables. AQUAREF recommande que la validation prenne en compte la large gamme de concentrations possibles dans les extraits. Le recours à des dilutions des extraits pour ramener dans la gamme de validité de la méthode est une pratique courante.

De plus, la présence des PRC à de fortes concentrations pouvant impacter la quantification des composés natifs présents à plus faibles concentrations, l'absence d'impact devra être vérifiée.

Les paramètres de performances à déterminer sont la limite de quantification, les rendements et la fidélité intermédiaire.

Limite de quantification

- Cas des paramètres pour lesquels les blancs sont positifs

Il est recommandé d'estimer la limite de quantification de la méthode comme étant égale à la moyenne des résultats obtenus sur les blancs de laboratoire réalisés dans des conditions de fidélité intermédiaire plus dix fois l'écart-type des résultats obtenus sur ces blancs.

Pour réaliser l'estimation de la limite de quantification à l'aide de blancs de laboratoire, il importe que le laboratoire caractérise les blancs notamment en essayant d'identifier quelle en est la source principale. Il s'attachera alors à réaliser les blancs destinés à estimer la limite de quantification en faisant varier les conditions qui contribuent le plus à la variabilité de ces blancs (lots d'échantillonneurs, matériel du laboratoire...).

$LQ = \text{Moyenne des blancs} + 10 \times \text{écart-type des blancs}$

- Cas des paramètres pour lesquels les blancs sont négatifs

Pour les paramètres pour lesquels il n'y a pas de quantification dans les blancs, AQUAREF propose que la LQ soit déterminée en suivant les plans d'expérience et la définition (EMA 60 %) de la NF T 90-210 et en appliquant le protocole proposé pour la Qualification du lot avant mise en œuvre. Si des effets matriciels importants demeurent, le laboratoire devra prendre en compte dans l'estimation de sa LQ. AQUAREF propose de recourir à un étalonnage en matrice extraite si ces effets ne peuvent pas être suffisamment maîtrisés.

La caractérisation de la limite de quantification est effectuée par la réalisation de 6 répétitions de 2 extractions de membranes silicone. Compte tenu des limites de quantification relativement hautes à atteindre, un objectif d'exactitude de 15 % est préconisé.

Taux de récupération (justesse)

La complexité d'évaluer le rendement du protocole complet d'analyse est avérée (difficulté de doper la membrane de manière réaliste), de ce fait, AQUAREF préconise un dopage par ajout directement dans le bain d'extraction de la membrane pour caractériser l'intégralité de la méthode. AQUAREF recommande de réaliser ces déterminations en suivant les plans d'expérience proposés par la NF T 90-210 : 6*3 niveaux de concentrations (dont LQ) * 2 réplicats SR dans des conditions de fidélité intermédiaire.

Fidélité

Les caractéristiques de fidélité de la méthode, répétabilité et fidélité intermédiaire, seront estimées par l'exploitation de répliquats effectués durant l'étude des taux de récupération

9.5 Analyses de confirmation

Le laboratoire doit conserver le reliquat des extraits, des minéralisats dans les meilleures conditions pour assurer la stabilité des paramètres afin de pouvoir procéder, le cas échéant, à une analyse complémentaire.

Les délais de conservation des échantillons ou des extraits compatibles avec la stabilité des paramètres doivent être définis en concertation avec le demandeur. Pour les métaux, les minéralisats acidifiés se conservent correctement à température ambiante (à condition d'être stockés dans des contenants hermétiques).

10 Expression des résultats

10.1 Fraction analysée

Tableau 8 : Liste des fractions analysées pour chaque type d'EIP, au format SANDRE

Fraction	Définition	Code Sandre
Phase réceptrice de l'EIP -POCIS-HLB	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type POCIS-HLB	318
Phase réceptrice de l'EIP -POCIS-GLY	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type POCIS-GLY	319
Phase réceptrice de l'EIP -DGT-CHELEX-OP	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type DGT-CHELEX-OP	321
Phase réceptrice de l'EIP -DGT-OXFE-OP	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type DGT-OXFE-OP	322
Phase réceptrice de l'EIP -MEMB-SIL-M823	Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type MEMB-SIL-M823	324

10.2 Résultats analytiques

10.2.1 DGT

La quantité de métal M (ng) accumulé sur la résine est donnée par la relation :

$$M = C_e(V_1 + V_g)f_e$$

où :

C_e est la concentration (µg/L) de métal dans l'éluat déterminée après analyse (il s'agit de la concentration mesurée par la technique analytique et corrigée du facteur de dilution de l'éluat : V₂/V_e)

V₁ est le volume d'éluant utilisé (en mL)

V_g est le volume du gel de diffusion (en mL) soit donné par le fournisseur soit estimé ou mesuré par le laboratoire.

f_e est le facteur d'élution. Ce facteur d'élution peut être donné par le fournisseur du dispositif d'échantillonnage, le présent guide ou estimé/vérifié par le laboratoire.

10.2.2 POCIS

La quantité M de composé organique accumulé sur POCIS exprimée en nanogramme [457] ou microgramme [128] est calculée selon le principe général :

$$M = C_e * V_1 * f_c * R$$

C_e = concentration dans l'extrait (repris) injecté (en ng/L)^o

V_1 = volume de reprise (en L)

f_c = facteur de reconcentration

R : rendement d'extraction pour le composé

Données complémentaires indispensables aux calculs

Quantité de fraction analysée correspondant à la quantité de phase réceptrice extraite exprimée en gramme [42]

10.2.3 MEMB-SIL-M823

La quantité M de composé organique accumulée sur SR exprimée en nanogramme [457] ou microgramme [128] est calculée selon le principe général :

$$M = C_e * V_1 * f_c * R$$

C_e = concentration dans l'extrait injecté (en ng/L)^o

V_1 = volume de reprise (en L)

F_c = facteur de reconcentration

R : rendement d'extraction pour le composé

Données complémentaires indispensables aux calculs

Quantité de fraction analysée correspondant à la quantité de phase réceptrice extraite exprimée en gramme [42].

Pourcentage de perte du PRC, exprimé en % [243] selon la formule :

$$(\text{Quantité PRC EIP référence} - \text{Quantité PRC EIP exposé}) / \text{Quantité PRC EIP référence} * 100$$

10.2.4 Estimation des incertitudes

Le résultat de mesure en quantité/ EIP doit être rapporté avec l'incertitude associée, déterminée avec un facteur d'élargissement $k = 2$. A ce stade de développement des EIP, AQUAREF propose d'estimer l'incertitude de manière simplifiée a minima en considérant les données de fidélité intermédiaire et de rendement. Le logiciel MUKit, développé par le SYKE, est un logiciel d'estimation des incertitudes en accord avec les prescriptions de la norme NF ISO 11352, et peut aider le laboratoire dans cette démarche d'estimation simplifiée. Un tutoriel en français permettant d'aider à sa prise en main est disponible [28].

10.3 Validation des résultats avant transmission

Tout résultat douteux, entre autres les valeurs inhabituelles, devra systématiquement être confirmé. La restitution des données sera alors accompagnée d'un document présentant les valeurs initialement mesurées ainsi que les valeurs mesurées à titre de confirmation.

Si le format de restitution est EDILABO, les fichiers de résultats doivent être conformes au scénario d'échange défini par le SANDRE (« demande de prestations et envoi ultérieur de résultats ») et respecter le code de la demande, les codes d'échantillonnage, les fractions analysées et les unités par paramètre spécifiés dans la demande.

Quel que soit le format d'échange, les informations suivantes, doivent être transmises pour chaque paramètre:

- l'identification de l'échantillon comprenant :
 - la référence de l'échantillon au laboratoire;
 - la date et l'heure de réception des échantillons au laboratoire;
 - la température de l'enceinte à réception au laboratoire;
- le support;
- la fraction analysée;
- la date de mise en analyse;
AQUAREF recommande de consigner cette information dans le champ « Date d'analyse ».
- la méthode d'analyse;
- les commentaires (indiquer les difficultés analytiques rencontrées, interférences, pertes d'intégrité de l'EIP, etc.);
- le résultat de l'analyse; à savoir pour chaque type EIP :

DGT	POCIS	SR
Quantité mesurée pour chaque paramètre	Quantité mesurée pour chaque paramètre Quantité fraction analysée	Quantité mesurée pour chaque paramètre % perte paramètre PRC Quantité fraction analysée

- la traçabilité de chaque résultat doit être garantie, en garantissant l'identification des éventuels répliqués.
- l'incertitude analytique sur le résultat (avec un facteur d'élargissement $k = 2$);
- l'unité du résultat;
- le code remarque (dans le cas des échanges EDILABO);
- la limite de quantification (exprimée dans la même unité que le résultat);
- toute réserve émise au sujet du résultat de l'analyse, notamment en cas de perte d'adsorbant ; perte d'intégrité de l'EIP lors du contrôle à réception (à sec pour DGT, altération membrane pour POCIS par exemple) ;
- la mention « Analyse confirmée », le cas échéant.

11 Références

Les documents ci-dessous sont à prendre en considération.

Référence	Libellé	Accessible sous
1	JP. Ghestem, A. Togola, S. Lardy-Fontan, N. Guigues, C. Tixier, A. Larose, C. Miège – Recommandations pour garantir la qualité des données de surveillance par échantillonnage passif – Rapport AQUAREF 2015 – 45 p	www.aquaref.fr
2	NF EN ISO 5667-23 (2011) - Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 23 : lignes directrices pour l'échantillonnage intégratif passif dans les eaux de surface	AFNOR
3	NF T 90-210 (2018) « Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire »	AFNOR
4	NF ISO 11352 (2013) « Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité	AFNOR
5	NF EN ISO 21253-1 (2018) « Qualité de l'eau - Caractérisation d'une méthode - Critères pour l'évaluation d'une méthode d'analyse pour la détermination de composés organiques multi-classes par spectrométrie de masse ».	AFNOR
6	FD T90-012 : Qualité de l'eau Dosage des métaux : Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince	AFNOR

12 Liste des annexes

Annexe	Libellé
1	Propositions couples EIP-paramètres
2	Préparation et analyse des DGT au laboratoire
3	Préparation et analyse des POCIS-HLB au laboratoire
4	Préparation et analyse des POCIS-Gly au laboratoire
5	Préparation et analyse des SR au laboratoire
6	Fiches méthodes EIP Aquaref

ANNEXE 1

Propositions couples EIP-paramètres

Propositions pour les éléments métalliques

	Code SANDRE	DGT-CHELEX-OP	DGT-OXFE-OP
Cd	1388	✓	✗
Ni	1386	✓	✗
Pb	1382	✓	✗
As	1369	✗	✓
Zn	1383	✓	✗
Cu	1392	✓	✗
Al	1370	✓	✗
Sb	1376	✗	✓
Co	1379	✓	✗
Fe	1393	✓	✗
Mn	1394	✓	✗
Mo	1395	✗	✓
Se	1385	✗	✓
Tl	2555	✗	✓
Ti	1371	absence de constante d'étalonnage	
V	1384	✗	✓

✓ Accumulation dans l'outil vérifiée

✗ Non vérifié dans le cadre du RSP

Propositions pour les micropolluants organiques

Substances	Code SANDRE	POCIS-HLB	POCIS-GLY	MEMB-SIL-M823
17-alpha-Ethinylestradiol	2629	✓	✗	—
17-bêta-Estradiol	5397	✓	✗	—
Acétochlore	1903	✓	✗	—
Alachlore	1101	✓	✗	—
AMPA	1907	✗	✓	—
Atrazine	1107	✓	✗	—
Atrazine déisopropyl	1109	✓	✗	—
Atrazine déséthyl	1108	✓	✗	—
Azoxystrobine	1951	✓	✗	—
Boscalid	5526	✓	✗	—

Carbamazépine	5296	✓	x	–
Carbamazépine epoxide	6725	✓	x	–
Substances	Code SANDRE	POCIS-HLB	POCIS-GLY	MEMB-SIL-M823
Chlordécone	1866	✓	x	✓
Chlorfenvinphos	1464	✓	x	✓
Chlorpyriphos	1083	✓	x	✓
Chlortoluron	1136	✓	x	–
Clarithromycine	6537	✓	x	–
Cyprodinil	1359	✓	x	–
Diazépam	5272	–	–	–
Dichlorvos	1170	✓	–	✓
Diclofénac	5349	–	–	–
Diflufenicanil	1814	–	–	✓
Diméthénamide	1678	–	–	–
Diméthoate	1175	–	–	–
Diuron	1177	–	–	–
Epoxiconazole	1744	✓	x	–
Érythromycine	6522	✓	x	–
Estrone	5396	✓	x	–
Glyphosate	1506	x	✓	–
Imidaclopride	1877	✓	x	–
Isoproturon	1208	✓	x	–
Kétoprofène	5353	✓	x	–
Linuron	1209	✓	x	–
Métazachlore	1670	✓	x	–
Métolachlore	1221	✓	x	–
Ofloxacin	6533	✓	x	–
Oxadiazon	1667	✓	x	✓ étalonnage à confirmer
Oxazépam	5375	✓	x	–
Pirimicarbe	1528	✓	x	–
Simazine	1263	✓	x	–
Sulfaméthoxazole	5356	✓	x	–
Tébuconazole	1694	✓	x	–
Terbutylazine	1268	✓	x	–
Aldrine	1103	–	–	✓
Dieldrine	1173	–	–	✓
Endrine	1181	–	–	✓
Isodrine	1207	–	–	✓
DDE 44'	1146	–	–	✓
DDD 44'	1144	–	–	✓
DDT 24'	1147	–	–	✓
DDT 44'	1148	–	–	✓
Endosulfan alpha	1178	–	–	✓

Endosulfan bêta	1179	–	–	✓
Hexachlorocyclohexane alpha	1200	–	–	✓
Substances	Code SANDRE	POCIS-HLB	POCIS-GLY	MEMB-SIL-M823
Hexachlorocyclohexane bêta	1201	–	–	✓
Hexachlorocyclohexane delta	1202	–	–	✓
Hexachlorocyclohexane gamma	1203	–	–	✓
Composés du tributylétain	2879	–	–	✓
Aclonifène	1688	–	–	✓
Bifénox	1119	–	–	✓
Cyperméthrine	1140	–	–	✓
Heptachlore	1197	–	–	✓
Heptachlore époxyde endo trans	1749	–	–	✓
Heptachlore époxyde exo cis	1748	–	–	✓
Pendiméthaline	1234	–	–	✓
Biphényle	1584	–	–	✓

– non étudié dans le cadre du RSP

✓ Accumulation dans l'outil vérifiée

✗ Non vérifié dans le cadre du RSP

ANNEXE 2

Préparation et analyse des DGT au laboratoire

Démontage de la DGT

L'intégralité des matériels, solvants doit être adaptée à la problématique de l'analyse des métaux traces

- Poser la DGT à plat sous la hotte à flux laminaire. Rincer abondamment la DGT avec de l'eau ultrapure
- A l'aide d'un outil (exemple tournevis plat de type "TOMPOUCE" inséré dans un gant nitrile) 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 pinces en téflon/polypropylène préalablement rincées, retirer le filtre et le gel diffusif (les jeter)
- Si des particules sont présentes dans la résine, il convient de les extraire 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 un tube en polypropylène préalablement identifié
- Refermer le tube

Elution à la résine

- Introduire la résine dans un tube d'élution contenant un volume $V1$ de solution d'acide nitrique 1 mol/l.

NOTE – $V1$ est en général compris entre 1 et 5 mL (maximum 10 mL)

- Effectuer l'élution de la résine par la solution d'acide nitrique en agitant le tube pendant au moins 24 heures.

Cette étape du protocole est caractérisée en général par un paramètre appelé « facteur d'élution ». Il représente le rendement d'extraction de l'analyte depuis la résine vers la solution. Ce facteur d'élution dépend beaucoup du type de protocole d'extraction utilisé (concentration et volume d'acide, temps d'agitation). Il peut être donné par le fournisseur pour chaque analyte ou bien par des références bibliographiques. Il peut aussi être estimé plus précisément à partir d'essais en laboratoire.

ANNEXE 3

Préparation et analyse des POCIS-HLB au laboratoire

Démontage POCIS après déploiement

- 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 pinces et rester horizontal pour ne pas perdre de la phase
OU
- Ouvrir la membrane supérieure à l'aide d'une paire de pinces en se plaçant au-dessus d'un tube SPE (préalablement pesé avec les frittés) surmonté d'un entonnoir

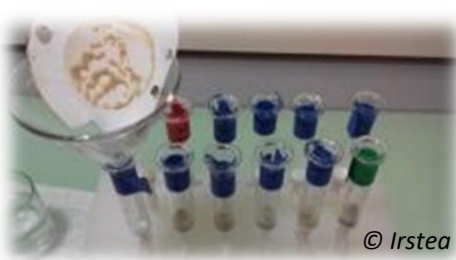


Figure A1 : Démontage et récupération de la phase adsorbante POCIS

Seule la phase réceptrice doit être considérée pour la détermination des substances échantillonnées par le POCIS.

Préparation de l'extraction sur phase solide

- 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 quantité de phase [1099]
- Ajouter les traceurs d'extraction (analogues marqués)
- Ajouter un fritté dans la partie supérieure

Extraction et Analyse de la phase adsorbante

- 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 gravimétriquement
- Analyse instrumentale selon les méthodes usuellement mises en œuvre par le laboratoire

AQUAREF recommande la mise en œuvre de la dilution isotopique et l'usage d'étalons internes pour fiabiliser la quantification et maîtriser les effets matriciels.

La dilution des extraits peut être nécessaire pour compenser les effets matrice et ramener les niveaux de concentration dans le domaine d'étalonnage.

ANNEXE 4

Préparation et analyse des POCIS-Gly au laboratoire

Démontage POCIS après déploiement

- Retirer les POCIS de l'emballage aluminium et les déposer sur un papier absorbant jusqu'à remise à température ambiante.
- Dévisser l'armature métallique avec une clé adéquate, enlever la membrane supérieure avec la paire de pince et rester en position horizontale pour ne pas perdre de phase
OU
- Ouvrir la membrane supérieure à l'aide d'une paire de pinces en se plaçant au-dessus d'un tube SPE (préalablement pesé avec les frittés) surmonté d'un entonnoir

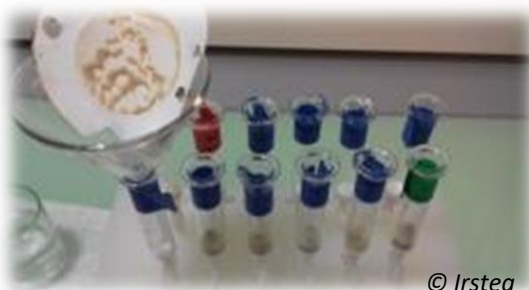
Seule la phase adsorbante doit être considérée pour la détermination des substances échantillonnées par le POCIS.

Préparation de l'extraction sur phase solide

- 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 quantité de phase [1099]
- Ajouter les traceurs d'extraction (analogues marqués)
- Ajouter un fritté dans la partie supérieure



© Irstea



© Irstea



© Irstea

Figure A2 : Démontage et récupération de la phase adsorbante POCIS

Extraction et Analyse de la phase adsorbante

- Elution avec les solvants appropriés (e.g., 10 mL HCl solution (100 mM))
- Pour 200 mg de phase, le volume de solvant varie entre 20 et 30 mL
- Evaluer le volume d'extrait gravimétriquement
- Analyse instrumentale selon les méthodes usuellement mises en œuvre par le laboratoire

AQUAREF recommande la mise en œuvre de la dilution isotopique et l'usage d'étalons internes pour fiabiliser la quantification et maîtriser les effets matriciels.

La dilution des extraits peut être nécessaire pour compenser les effets de matrice et ramener les niveaux de concentration dans le domaine d'étalonnage.

ANNEXE 5

Préparation et analyse des SR au laboratoire

Nettoyage des SR avant déploiement

- Nettoyage des poussières et autres saletés à la surface des membranes
 - ┆ Lave-vaisselle de laboratoire (70 °C, avec détergents)
 - ┆ Séchage
- Nettoyage, en batch, à froid : 48 heures, acétate d'éthyle, sous agitation
- 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 24 heures et 100 heures)
- Récupération des SR
- Séchage sous hotte
- Transfert dans un nouveau contenant (suffisamment large pour contenir toutes les membranes à doper en PRC et le solvant pour le dopage) puis lavage à froid (méthanol)

Dopage en PRC des SR avant déploiement

- Méthode basée sur une technique de co-solvant méthanol-eau*
 - ┆ Les PRC sont d'abord ajoutés à un contenant avec du méthanol et les membranes silicone
 - ┆ De l'eau ultra-pure est ensuite rajoutée 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 d'un même batch
 - ┆ 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
- Il est possible d'estimer la quantité de PRC à doper selon l'équation suivante

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

Avec N_t) Quantité accumulée après durée t

Analyse des SR après déploiement

Nettoyage des membranes

La surface des membranes doit être nettoyée profondément avant l'étape d'extraction au solvant (éponge abrasive, etc.).

AQUAREF recommande que cette étape soit réalisée sur le terrain. Si pour des conditions à justifier, cette étape n'a pu être réalisée sur site, le laboratoire pourra procéder de la manière suivante :

- Préparer 2 béchers d'eau Ultrapure de 280 mL
- Tremper chaque membrane dans le 1^{er} flacon à l'aide de pinces
- Sécher chaque membrane sur toute la longueur/face à l'aide d'un papier/chiffon propre.

- Recommencer l'opération dans le 2^{ème} flacon



Figure A3 : Lavage des SR

Exemple de protocole d'extraction et analyse des molécules non-polaires (exemple HAP, PCB, PBDE, pesticides organochlorés et organophosphorés)

- Sélection du solvant pour le bain d'extraction :
 - | Solvants non-polaires qui gonflent les membranes (hexane, DCM...)
 - | Solvant avec moins d'impact : méthanol
- Immersion de la SR
 - | 2 extractions successives (2 x 12 heures par exemple)
 - | Ajout des standards/étalons internes sur la membrane
 - | Ratio > 10 : 100 mL de solvant par 10 g de silicone
- Transférer, joindre et réduire le volume des extraits
- Purification des extraits :
 - | GPC
 - | Colonnes silice (7 g, 5 % d'eau) / alumine (7 g, 5 % d'eau)
- Analyse instrumentale selon les méthodes usuellement mises en œuvre par le laboratoire

Exemple de protocole d'extraction et analyse du TBT

1. Extraction

Membrane silicone – 10 g approx

100 mL éthanol + 1,5 mL acide acétique

Temps d'extraction : 24 heures

Pas d'ajout d'étalon interne à ce moment-là mais utilisation de SR avec dopage pour tests de rendement pour chaque batch.

2. Réduction du volume de solvant

A effectuer au rotavap[®] par exemple

Volume final autour de 10-15 mL

3. Neutralisation

Ajout de l'étalon interne : Tripopylétain. Equilibrer 30 min.

5 mL d'acétate de sodium

10 mL de tampon

Ajout de 10 mL d'eau milliQ (à considérer un volume éventuel d'ajustage de pH à 4,5)

Volume final approximativement 35-40 mL (29-38 % de solvant organique < 40 %)

4. Dérivation et extraction liquide-liquide du TBT et TPrT

Ajout de 5 mL d'hexane
Ajout de 250 μ L de NaBEt₄ 10% in ETOH
15 min d'agitation
Récupération de la phase hexane
Réduction à 1 mL par évaporation sous azote
Analyse par GC-ICPMS (pas de purification)

} 2 fois

ANNEXE 6

Fiches méthodes EIP Aquaref

Code fiche	Titre
ME-01	Utilisation/validation outil DGT – Métaux
ME-03	Utilisation/validation outil POCIS - Pesticides dans les eaux
ME-04	Utilisation/validation outil POCIS - Substances pharmaceutiques dans les eaux de surface et eaux souterraines
ME-08	POCIS pour l'échantillonnage et l'analyse des bêtabloquants et hormones estrogéniques dans les eaux de surface

