

VERSION provisoire ne pas diffuser

Guide d'utilisation des techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS et SBSE): mise en place, récupération et conditionnement



J-L. Gonzalez

Ifremer R.B.E. Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie" B.P.330 Z.P. de Brégaillon, 83507 La Seyne/mer cedex. gonzalez@ifremer.fr

Avec la participation de:

D. Munaron, **Ifremer** LER LR Av Jean Monnet BP 171 34203 Sète

H. Budzinski, N. Tapie **Université de Bordeaux, EPOC, UMR 5805**, 351 crs de la Libération, F-33400 Talence

J. Guyomarch **CEDRE** 715 rue Alain Colas / CS 41836
29218 BREST Cedex 2

J. Turquet, H. Cambert **ARVAM** C/o CYROI 2, Rue Maxime Rivière, 97491 Sainte Clotilde
CEDEX, La Réunion

Sommaire

1. Matériel nécessaire p.4
2. Stockage des échantillonneurs avant exposition p.6
3. Préparation des échantillonneurs p.6
4. Préparation des lignes de mouillage p.8
5. Matériel à rassembler pour la sortie terrain p.12
6. Sur le terrain (bateau ou autre), à l'arrivée à la station p.13
 - 6.1. Fixation des échantillonneurs p.13
 - 6.2. Mise à l'eau du système DGT p.14
 - 6.3. Mise à l'eau du système POCIS p.15
 - 6.4. Prélèvement d'eau pour SBSE p.16
7. Récupération des DGT et POCIS p.17
 - 7.1. Récupération du système DGT p.17
 - 7.1. Récupération du système POCIS p.19
8. Stockage des échantillonneurs après la récupération p.21
9. Conditionnement des échantillonneurs pour le retour p.21
 - 9.1. DGT p. 21
 - 9.2. POCIS p.22
 - 9.3. Prélèvements SBSE p.22
 - 9.3.1. Envoi des flacons de 500 ml congelés p.22
 - 9.3.2. Extraction SBSE sur place au laboratoire p.22
 - Matériel nécessaire p.23
 - Conditionnement du matériel p.23
 - Préparation de la solution d'étalons internes p.23
 - Conservation des échantillons après prélèvement (avant extraction) p. 24
 - Préparation des échantillons d'eau pour l'extraction p. 24
 - Extraction SBSE p. 24
 - Récupération des barreaux SBSE après extraction p. 25

Fiche terrain (à la fin du guide)

Préambule: La première version de ce guide date de 2008. Depuis avril 2011, une norme concernant les "lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface" (NF EN ISO 5667-23) a été éditée par l'AFNOR. Cette norme spécifie "les modes opératoires pour la détermination des concentrations moyennes pondérées dans le temps et des concentrations d'équilibre de la fraction libre dissoute des composés organiques et organométalliques ainsi que des substances inorganiques, y compris les métaux, dans les eaux de surface par échantillonnage passif suivi d'une analyse". Elle traite les grands principes concernant les techniques d'échantillonnage passif (fonctionnement, précautions de manipulation, conditions d'utilisation...), mais ne présente pas de technique particulière. La norme est complémentaire du guide de terrain qui aborde des aspects beaucoup plus pratiques concernant explicitement trois techniques.

1. Matériel nécessaire

IMPORTANT: le matériel, notamment les mouillages, doit être adapté en fonction des sites et des contraintes locales (nombre et type de bouées).

En ce qui concerne le type de lest utilisé (parpaings, chaînes, fixation sur corps mort) il sera adapté et fourni par chaque équipe en fonction des spécificités locales.

MATERIEL TERRAIN

Mouillage "standard" (pour 1 station):

- 2 Bouts: 1 mouillage POCIS + 1 mouillage DGT, (longueur à déterminer en fonction du site)
- Sacs-filet pour mettre lest. Cailloux ou parpaings pour les 2 lests (quelques kilos par lest)
- 4 NOKALONS: 1 petit vert + 1 moyen jaune pour mouillage POCIS ; 2 petits verts pour mouillage DGT. **A modifier en fonction du site (hydrodynamique)**
- Bout fin mise en place des Nokalons
- Si nécessaire (pour faciliter restitution des mouillages relevés par mégarde) plaques de marquage des mouillages

Pour DGT (pour 1 station):

- "Boite" DGT (triplicat) conditionnés emballés
- Sacs poubelle (pour placer boîte DGT après récup)

Pour POCIS (pour 1 station):

- La "cage" à POCIS conditionnée et emballée contenant les POCIS (1 ou 2 triplicats)
- Sacs poubelle (pour placer POCIS après récup)

Pour SBSE (pour 1 station):

- Flacon verre 500ml conditionné pour prélèvement SBSE
- Sacs congélation (pour placer flacons après prélèvement)
- système pour prélèvement d'eau SBSE

Divers:

- Pissette eau "ultrapure" (rinçage DGT et POCIS après récupération)
- Gants latex NON POUDRES
- glacières et blocs de froid
- Sonde température/salinité
- Montre
- Marqueurs
- Sacs poubelle propres
- Cahier terrain
- Fiche terrain
- GPS pour localisation du site de pose s'il n'est pas "référéncé"

En option: mesures pH et autres, appareil photo (des photos de l'état du système et de la surface des échantillonneurs après la récupération peuvent être utiles)

MATERIEL LABO

Pour DGT:

- sacs propres pour placer boites

Pour POCIS:

- sacs propres
- Feuilles de papier alu pyrolysé
- "papier bulle" pour emballage POCIS pour retour au labo d'analyse

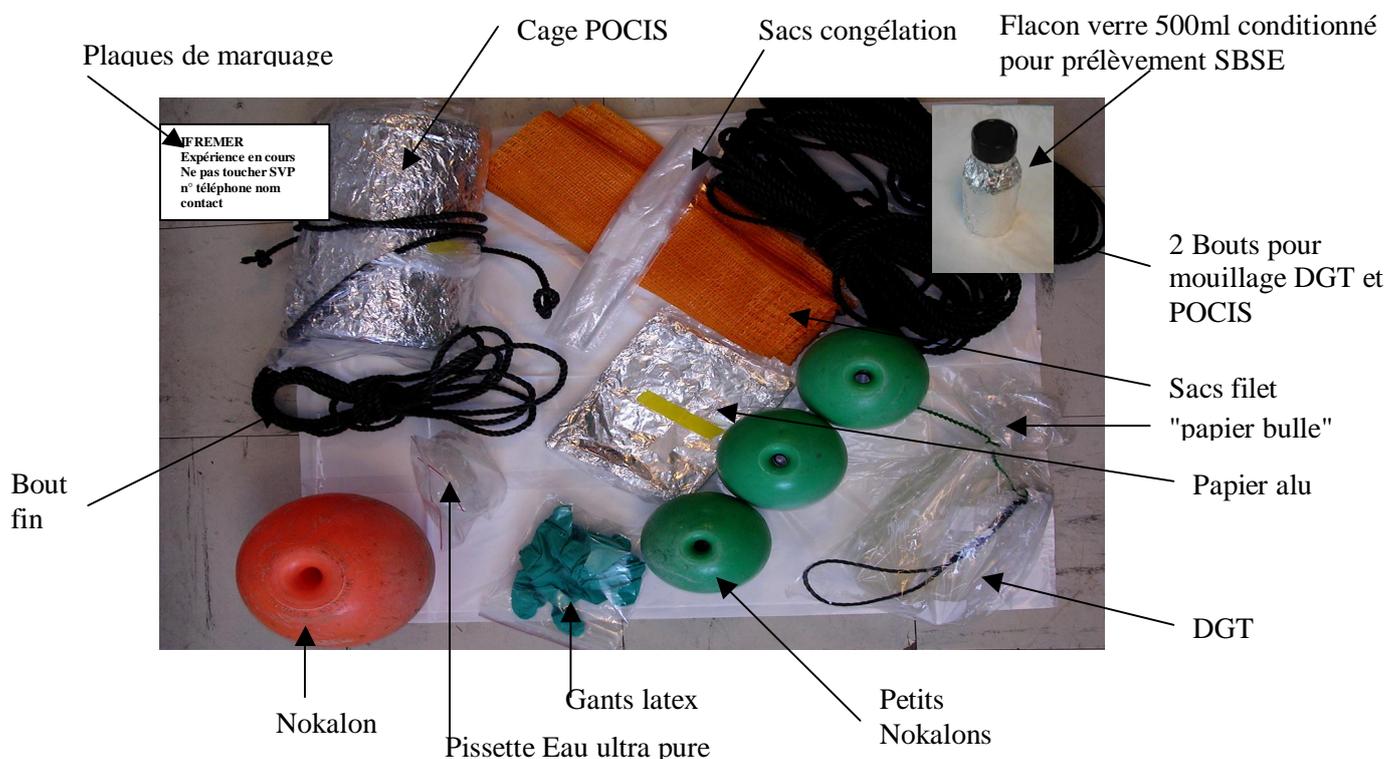
Pour SBSE:

- barreaux SBSE
- flacons 100 ml conditionnés pour extraction SBSE (triplicat, 3 par station)
- verrerie conditionnée pour volumer 100 ml d'eau (SBSE) et ajout 10 ml de solution étalon
- solution étalons internes pour SBSE
- pinces inox conditionnées pour récupération SBSE
- agitateurs magnétiques pour SBSE

Divers:

- Pissette eau "ultrapure"
- Gants latex NON POUDRES
- Sacs
- Fiche terrain

Exemple de Kit Terrain



2. Stockage des échantillonneurs avant exposition

Les DGT doivent être placés au réfrigérateur.

Les POCIS doivent être placés au congélateur.

Les systèmes devront être mis à l'eau dès que possible.

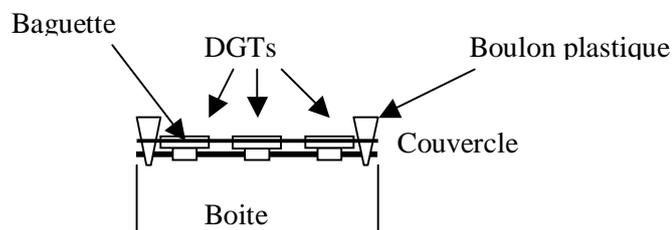
Pour la SBSE, les solutions d'étalons internes préparées doivent être conservées au réfrigérateur et à l'abri de la lumière (1 mois maximum).

3. Préparation des échantillonneurs

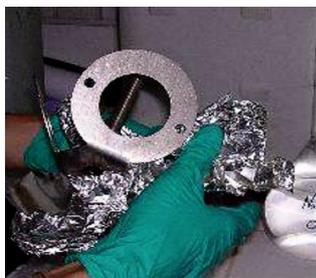
Avant d'aller sur le terrain (1 jour avant par exemple):

- les DGT: si cela n'a pas été fait avant l'expédition, devront être "montés" sur les boîtes support prévues à cet effet. Le montage devra se faire dans un endroit "propre", sur un sac poubelle, avec des gants latex non poudrés. Les DGT pourront être montés sans sortir la boîte du double sac (il suffit de dévisser suffisamment les boulons plastique qui tiennent la baguette de maintien des DGT). Le double sac doit être ensuite refermé et l'ensemble doit être conservé au réfrigérateur jusqu'au départ sur le terrain (à placer dans une glacière).

Il faudra garder à l'abri, dans un sac propre, les petits sacs plastique dans lesquels étaient les DGT pour les remettre dedans après récupération (c.f. 9.1).



- les POCIS: les disques POCIS, le support des disques et les cages POCIS sont livrés non assemblés. Les disques POCIS sont placés au congélateur dès leur arrivée. Leur montage sur le support (3 par support) doit se faire dans un endroit "propre", sur du papier alu, avec des gants latex non poudrés. Les boulons et écrous pour fixer les disques sont fournis, il faudra prévoir 1 ou 2 clés de "10" propres (dégraissées à l'alcool à brûler et pyrolysées emballées dans du papier alu). Il n'y a pas besoin de serrer très fort les boulons pour le montage (il reste parfois du papier filtre dans les trous des POCIS, il ne faut pas hésiter à entrer le boulon). Le support des 3 disques POCIS peut être un peu plié vers l'intérieur si après le montage l'ensemble ne rentre pas bien dans la cage.



Support des disques POCIS



Montage des disques POCIS



Les disques fixés sur le support sont ensuite remis dans la cage qui doit être refermée, complètement emballée dans du papier alu, mise dans un sac poubelle et conservée au congélateur jusqu'au départ sur le terrain (à placer dans une glacière). Il faudra garder les enveloppes de papier bulle pour conditionner les POCIS pour le retour.

- prélèvements SBSE: l'une des solutions est d'avoir 1 ou 2 bouteilles (1 litre suffit) communes pour tous les prélèvements prévus dans la journée. Ces bouteilles (qui devront être lestées) en verre seront préalablement nettoyées et pyrolysées (voir 9.3.2.). **Du papier alu sera toujours placé entre le bouchon et le goulot pour éviter tout contact entre l'échantillon et le plastique.** Avant le prélèvement, **RINCER la Bouteille** de prélèvement avec l'eau du site (3 fois). Aucun matériau en plastique ne devra constituer le système de prélèvement (bout + bouteille lestée par plomb de plongée par exemple).

Une autre solution, plus pratique, rapide et moins "contaminante" est d'aller sur le terrain sans les bouteilles de prélèvement, avec le nombre suffisant de bouteilles de 500 ml conditionnées (pyrolysées + papier alu entre le bouchon et le goulot) pour faire toutes les stations. Il faudra prévoir "un panier de prélèvement" en inox et un système pour fixer la bouteille de 500 ml (pas de plastique) dans le panier (voir photo en 6.4)

4. Préparation des lignes de mouillage (une pour DGT, une pour POCIS)

Cette préparation peut être réalisée à l'avance ou sur place le jour de l'immersion (par exemple si quand on ne connaît pas précisément la profondeur du site).

Nous indiquons ici la préparation d'un mouillage "standard adapté", à la mise en place de DGT (temps d'immersion court) ou de sites sans difficultés particulières (hydrodynamique forte, vandalisme). En fonction des sites et des possibilités logistiques (plongeurs par exemple) d'autres solutions peuvent être envisagées: corps mort pérenne sur lequel pourront être fixés les échantillonneurs (pose et récupération par plongeurs), bouée en subsurface (visible depuis le bateau) localisée précisément au GPS (récupération à la gaffe) dans les sites "calmes" peu profonds et peu turbides, mouillage à proximité de balises existantes

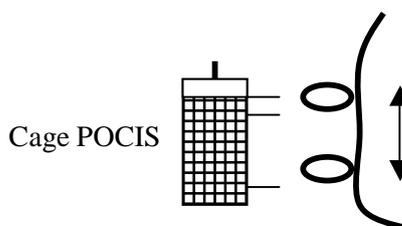
Préparation de lests légers et "écologiques": remplir les sacs-filet (doublés) avec des cailloux ou parpaings (quelques kilos). *Si nécessaire, rajouter un sac-filet lesté (dans le cas des sites où la dynamique peut être très forte).*



Fermer le sac lesté et le fixer avec environ 1 à 2 m de bout de la ligne de mouillage.

Dans le cas où il s'agit d'un site dont on n'est pas sûr de la profondeur, se servir du bout lesté pour "sonder" la colonne d'eau, repérer "à vu d'œil" la surface, faire une boucle pour la marquer et mesurer (prévoir un mètre ou "calibrer" sa largeur de bras) la longueur entre le lest et la boucle.

Faire une boucle à la profondeur où sera placé l'échantillonneur: à **mi-profondeur** (à déterminer en fonction de la problématique), **sauf pour sites particuliers** (cf note en italiques).



Dans le cas de la ligne de mouillage **POCIS**, il faudra faire **2 boucles** pour fixer le système. Les boucles devront être espacées d'**environ** la hauteur de la "cage" POCIS (cf schéma)

Le choix de la profondeur d'immersion de l'échantillonneur doit être fait en fonction de la typologie du site. Le critère prioritaire est de pouvoir avoir une mesure de la température à la profondeur d'immersion de l'échantillonneur, soit par une mesure directe (câble de la sonde de température assez longue, par fixation du thermomètre à un bout lesté, possibilité de prélever de l'eau à la profondeur d'immersion pour mesurer la température) soit une évaluation indirecte en mesurant la température en surface et en considérant que la température à la profondeur d'immersion est du même ordre (colonne d'eau homogène bien brassée ou site de faible profondeur). Quand ce n'est pas possible, faire une immersion en "sub-surface" (environ 2 m).

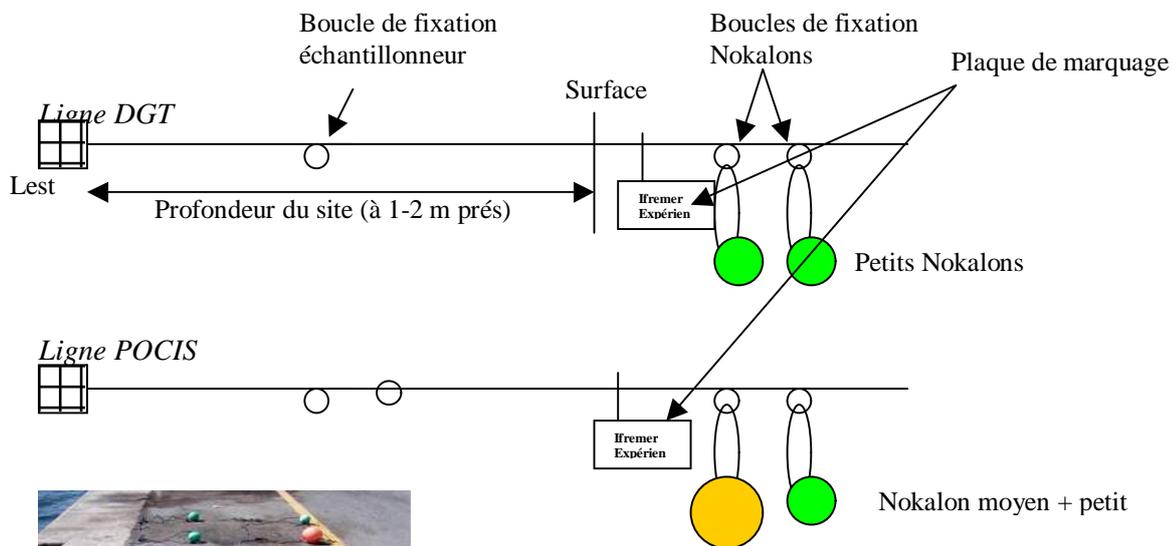
Faire deux boucles pour fixer les Nokalons (espacés d'environ 2 m ó voir schéma).

Fixer les Nokalons aux boucles prévues. **Attention dans le cas de la ligne POCIS, un Nokalon moyen sera fixé près de la surface et un petit vert plus loin** (voir schéma).

Préparer la 2eme ligne de la même manière.

!!! Fixer **éventuellement** sur chacune des lignes les plaques de marquage: ce qui peut faciliter restitution des mouillages relevés par mégarde, mais dans certains sites ces plaques pourraient augmenter la perte par vandalisme...

Schéma des 2 lignes de mouillage



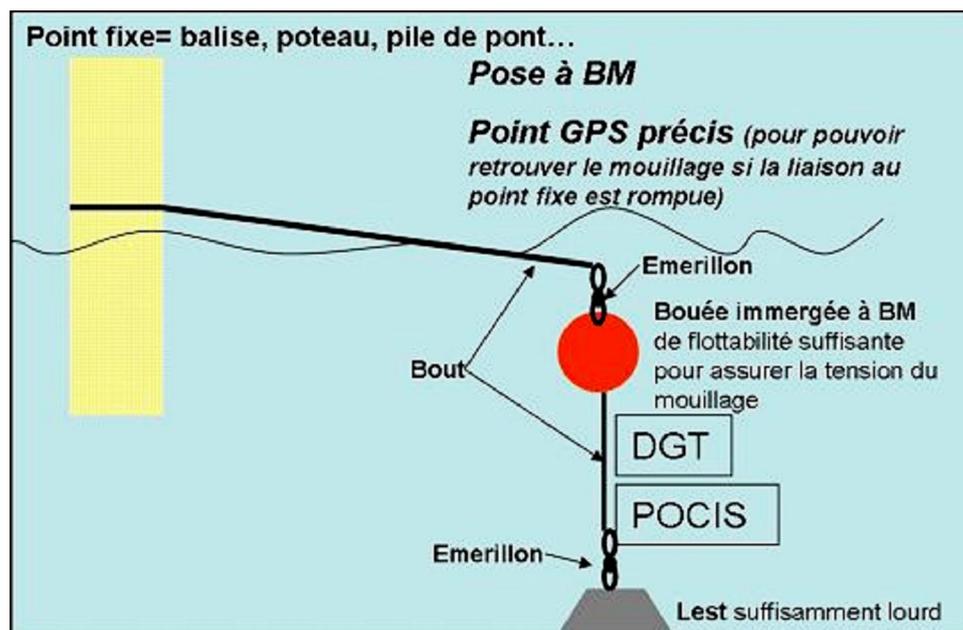
ATTENTION, à la différence de la photo, à ce stade les échantillonneurs ne seront pas encore fixés sur les lignes

Autres exemples de mouillages possibles:

L'expérience acquise a montré qu'il faut aussi pouvoir mettre en place des mouillages dans caractérisées par de forts courants (estuaires, mer ouverte) ce qui augmente les risques de dégradation et de perte des échantillonneurs. Il faut aussi, quand c'est possible, pouvoir les fixer à des supports existants très divers (balise de chenal, pile de pont, structure métallique, piquet) dans des zones pouvant être relativement fréquentées.

Dans le cas où ce type de site serait choisi pour un suivi "pérenne", une proposition de mouillage "point fixe" est présentée sur le schéma. Cette solution permet de réduire de façon importante la visibilité des mouillages (limite les possibilités de vandalisme), d'éliminer les sources de contamination potentielle des échantillonneurs (par le support de fixation du mouillage), de diminuer les risques de détérioration (frottement et chocs des échantillonneurs contre le support) et de faciliter les opérations de récupération. De plus, ce type de mouillage peut être utilisé dans de très nombreuses situations (mouillages fixés à des bouées de balisage, fixation à des piles de ponts, structures métalliques) et dans des conditions hydrodynamiques très fortes. Ce type de mouillage permet aussi d'éviter que la ligne de mouillage ne s'enroule autour du support, notamment dans les zones marquées par de forts courants de marée.

Il semble aussi préférable (dans certains cas) de faire un "marquage" de la bouée indiquant "Expérience en cours, ne pas toucher, Organisme, n° de téléphone à contacter" afin d'éviter les relèves intempestives "sans mauvaises intentions" et de faciliter la récupération du matériel perdu ou déplacé par erreur.



Exemple de mouillage "point-fixe"

Pour les stations " mer ouverte" : notamment dans le cas de profondeurs importantes et de conditions hydrodynamiques fortes (une grande partie du littoral de la Réunion par exemple) il faut adapter les mouillages: corps morts plus lourds (50kg); plusieurs bouées de type DCP (rigide 27 cm de diamètre) pour éviter que le mouillage ne "plonge" quand le courant est très fort.

La bouée de surface peut être placée en sub-surface pour limiter les risques de vandalisme, ce qui requiert un positionnement précis, l'intervention de plongeurs ou gaffe (eaux claires)...pour la récupération.

Pour les stations "faibles profondeur" (lagunes...): les conditions hydrodynamiques sont souvent moins contraignantes et l'usage de corps morts et de bouées n'est pas toujours été nécessaire. Les dispositifs peuvent être fixés à des éléments naturels (rochers, coraux morts...). La principale difficulté peut être liée à la grande fréquentation de ces sites par les baigneurs et pêcheurs. Dans certains sites très peu profonds la pose et la récupération peuvent se faire en "palmes-masque-tuba".



5. Matériel à rassembler pour la sortie terrain

- Les lignes de mouillage complètes
- Systèmes DGT conditionnés et toujours emballés (dans glacière pour le transport)
- Les "cages" à POCIS conditionnées et emballées (papier alu et sac poubelle) contenant les POCIS (dans glacière pour le transport)
- Flacons verre 500ml conditionné pour les prélèvements SBSE
- système (pour fixer flacon 500 ml ou bouteilles de verre lestées) pour prélèvement d'eau SBSE
- gants latex NON POUDRES
- Sonde température/salinité
- Montre
- Fiche terrain
- Marqueurs
- Glacière + "blocs froids"
- Sacs poubelle
- Cahier terrain
- GPS pour localisation du site de pose s'il n'est pas "référéncé"
- *En option: mesures pH, et autres*

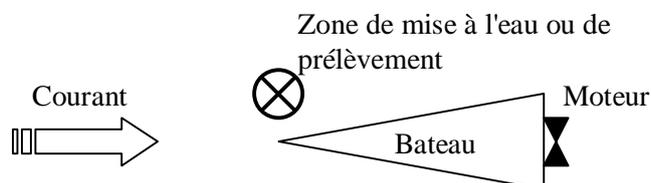


Des photos de la manip (notamment de l'état du système et de la surface des échantillonneurs après la récupération) sont utiles.

NE PAS OUBLIER de renseigner la fiche de terrain avec les premières informations disponibles

6. Sur le terrain (bateau ou autre), à l'arrivée à la station

IMPORTANT: toutes les opérations doivent se faire moteur coupé, éviter toute source de contamination (huile, carburant, fumées, ne pas fumer...), les mises à l'eau et prélèvement d'eau doivent se faire "loin" de la coque (ne pas toucher la coque) et "dans le courant" pour éviter le panache de contamination du bateau.



Prélèvement ou mise à l'eau dans le courant

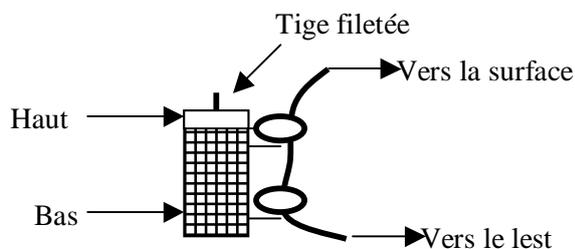
6.1. Fixation des échantillonneurs

Les échantillonneurs DGT et POCIS seront fixés aux lignes prévues "au dernier moment", juste avant l'opération de mise à l'eau.

Fixer le système DGT (sans le sortir des sacs). Laisser en attente dans le sac poubelle ouvert.



Fixer le système POCIS. Attention, fixer en tenant compte de la partie haute et de la partie basse de la "cage" (cf schéma)



Laisser en attente dans le sac poubelle ouvert.

Avant la mise à l'eau, il faudra ouvrir les conditionnements des échantillonneurs. **Déballer un seul échantillonneur à la fois, puis le mettre à l'eau avant de passer au second.**

6.2. Mise à l'eau du système DGT

Ouvrir les 2 sacs plastique (sans les sortir du sac poubelle), sans sortir le 2^{ème} sac ni la boîte contenant le **support DGT + 3 DGT (= couvercle de la boîte)**.



Retirer support DGT (=couvercle) de la boîte en plastique en restant à l'intérieur des sacs.

Laisser la boîte DGT vide dans les 2 sacs. Les refermer et les laisser à l'abri dans le sac poubelle que l'on rangera et conservera pour la récupération.

Mettre à l'eau l'ensemble du mouillage



Ne pas oublier



Relever l'heure et la noter sur la fiche



Mesurer la température de l'eau et la noter sur la fiche

Si possible mesurer aussi d'autres paramètres (salinité) que l'on notera sur la fiche de terrain

NE PAS OUBLIER de renseigner la fiche de terrain (voir modèle à la fin du guide)

6.3. Mise à l'eau du système POCIS

Déballer la "cage" POCIS sans la sortir du sac poubelle.



Au dernier moment, sortir la "cage" du sac poubelle et mettre à l'eau le mouillage



Ne pas oublier



Relever l'heure et la noter sur la fiche



Mesurer la température de l'eau et la noter sur la fiche

Si possible mesurer aussi d'autres paramètres (salinité) que l'on notera sur la fiche de terrain

NE PAS OUBLIER de renseigner la fiche de terrain (voir modèle à la fin du guide)

6.4. Prélèvement d'eau pour SBSE

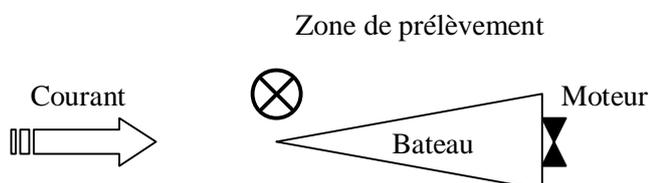
A noter: La technique SBSE donne une information ponctuelle (comme une mesure classique) afin d'avoir une information sur les variations éventuelles de la concentration en fonction du temps un prélèvement peut être réalisé lors de la pose des DGT et POCIS, un autre lors de la récupération des DGT (quelques jours après) et un autre lors de la récupération des POCIS (environ 3 semaines après).

Il y a deux modes de prélèvement possibles:

- avec 1 ou 2 bouteilles (1 litre suffit) **communes** pour tous les prélèvements prévus dans la journée. Ces bouteilles en verre (qui devront être lestées) seront préalablement nettoyées et pyrolysées (voir 9.3.2.). **Du papier alu sera toujours placé entre le bouchon et le goulot pour éviter tout contact entre l'échantillon et le plastique.** Avant le prélèvement, **RINCER la bouteille** de prélèvement avec l'eau du site (3 fois). Aucun matériau en plastique ne devra constituer le système de prélèvement (bout + bouteille lestée par plomb de plongée par exemple).

A chaque station, l'échantillon ainsi prélevée devra être transvasé dans les bouteilles en verre de 500 ml préalablement conditionnées. Le flacon de 500 ml est refermé (**papier alu sera remplacé entre le bouchon et le goulot**), remis dans un sac en plastique, marqué (code échantillon) et remis dans la glacière jusqu'au retour au laboratoire.

- Une solution, plus pratique, rapide et moins "contaminante" est d'aller sur le terrain avec le nombre suffisant de bouteilles de 500 ml conditionnées (pyrolysées + papier alu entre le bouchon et le goulot c.f. 9.3.2.) pour faire toutes les stations. Il faudra prévoir "un panier de prélèvement" en inox et un système pour fixer la bouteille de 500 ml (pas de plastique) dans le panier (voir photo). **RINCER la bouteille** de prélèvement avec l'eau du site (3 fois). Après le prélèvement, le flacon de 500 ml est retiré du "panier", refermé (**papier alu sera remplacé entre le bouchon et le goulot**), remis dans un sac en plastique, marqué (code échantillon) et remis dans la glacière et à l'abri de la lumière jusqu'au retour au laboratoire.



IMPORTANT: le prélèvement doit être fait "loin de la coque du bateau, en sub-surface (vers 2 m, à adapter en fonction du site), et "dans le courant" pour éviter le panache de contamination du bateau

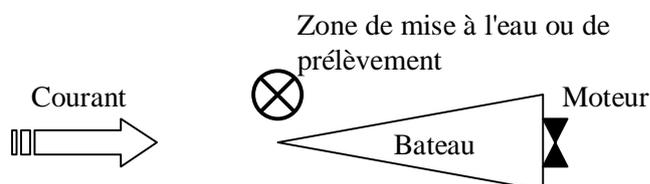


Relever l'heure et la noter sur la fiche

Vérifier que la fiche terrain est bien renseignée (voir modèle à la fin du guide) pour DGT, POCIS et SBSE

7. Récupération des DGT et POCIS

IMPORTANT: toutes les opérations doivent se faire moteur coupé, éviter toute source de contamination (huile, carburant, fumées, ne pas fumer...), les mises à l'eau et prélèvement d'eau doivent se faire "loin" de la coque (ne pas toucher la coque) et "dans le courant" pour éviter le panache de contamination du bateau.



Prélèvement ou mise à l'eau dans le courant

7.1. Récupération du système DGT (après environ 2 à 4 jours)

A noter: L'augmentation du temps d'immersion permet d'avoir des concentrations à mesurer largement au dessus des limites de détection de la technique analytique (intéressant dans les milieux où les concentrations en métaux traces sont très faibles) et de s'affranchir des blancs DGT (résines éventuellement contaminées), mais des temps d'immersion trop longs peuvent augmenter les risques de perte (vandalisme) et de fouling (en fonction des milieux).

Matériel à prendre:

- Les sacs plastique contenant les boites DGT vides
- Pissette eau "ultrapure"
- Gants latex NON POUDRES
- Glacière + "blocs froids"
- Sacs poubelle
- Sonde température/salinité
- Montre
- Fiche terrain
- Cahier terrain
- *En option: mesures pH et autres*



Mettre la première paire de gants latex.

Préparer la pissette d'eau "ultrapure" (ouvrir les deux sacs **mais laisser la pissette à l'intérieur**)

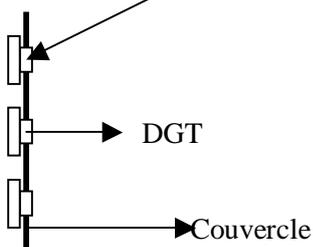
Ouvrir le sac poubelle et les sacs contenant la boîte de DGT vide (mais laisser la boîte à l'intérieur)

Relever le mouillage



Une Photo de l'état du système est utile (notamment de l'état de surface de l'échantillonneur)

Rincer rapidement les DGT (surtout la face "ouverte du DGT") et la face interne du support (=couvercle de la boîte). **NE TENIR QUE LE SUPPORT DES DGT.**



Détacher le support DGT du mouillage.

Remettre le support DGT (DGT vers l'intérieur de la boîte) sur la boîte (*sans la sortir des sacs*), la fermer. Puis refermer les 2 sacs plastique.



Ne pas oublier



Relever l'heure et la noter sur la fiche dès que possible



Mesurer la température de l'eau et la noter sur la fiche

Si possible mesurer aussi d'autres paramètres (salinité) que l'on notera sur la fiche de terrain



Marquer sur le sac le code station (les 3 premières lettres par exemple) qui devra correspondre à celui qui sera indiqué sur la fiche terrain

Placer le système DGT double emballé dans la glacière avec des "blocs de froid"



Ne pas oublier

NE PAS OUBLIER de renseigner la fiche de terrain (voir modèle à la fin du guide)

7.2. Récupération du système POCIS (après environ 3 semaines)

Matériel à prendre:

- Sacs poubelle (pour placer cage)
- Pissette eau "ultrapure"
- Gants latex NON POUDRES
- Glacière + "blocs froids"
- Sonde température/salinité
- Montre
- Fiche terrain
- Cahier terrain
- *En option: mesures pH et autres*

Après récupération, afin de pouvoir effectuer le conditionnement des POCIS (pour lesquels la phase de conditionnement est la plus délicate) dans de meilleures conditions (hors bateau qui bouge, milieu plus propre, à l'abri des contaminations atmosphériques) il est préférable, dès la récupération de la cage, de la placer dans un sac plastique de protection propre et de faire le conditionnement des POCIS dès le retour à terre dans des conditions plus propices (en respectant si possible un délai de 2 à 3 heures).



Mettre la première paire de gants latex.

Préparer la pissette d'eau "ultrapure" (ouvrir les deux sacs mais laisser la pissette à l'intérieur)

Relever le mouillage

Détacher la "cage" du mouillage.

Poser la cage à l'intérieur d'un sac poubelle.

Dévisser la partie supérieure de la "cage" (sans la sortir du sac poubelle) et la poser à l'intérieur du sac.



Une Photo de l'état du système est utile (notamment de l'état de surface de l'échantillonneur)

Sortir le triplicat POCIS de l'axe de la "cage" (il peut parfois y avoir 2 triplicats dans la cage, faire la même chose pour les 2), **NE PAS TOUCHER LES FACES DES POCIS** (même s'il y a du fouling) **TENIR UNIQUEMENT LES PARTIES INOX**



Le(s) rincer avec l'eau ultra-pure (à l'extérieur du sac).

Le(s) replacer dans la cage, la refermer, fermer le sac poubelle et mettre l'ensemble dans la glacière jusqu'au retour au laboratoire.



Ne pas oublier



Relever l'heure et la noter sur la fiche dès que possible



Mesurer la température de l'eau et la noter sur la fiche

Si possible mesurer aussi d'autres paramètres (salinité) que l'on notera sur la fiche de terrain



Marquer sur le sac le code station (les 3 premières lettres par exemple) qui devra correspondre à celui qui sera indiqué sur la fiche terrain



Ne pas oublier

NE PAS OUBLIER de renseigner la fiche de terrain (voir modèle à la fin du guide)

8. Stockage des échantillonneurs après la récupération

Dès le retour:

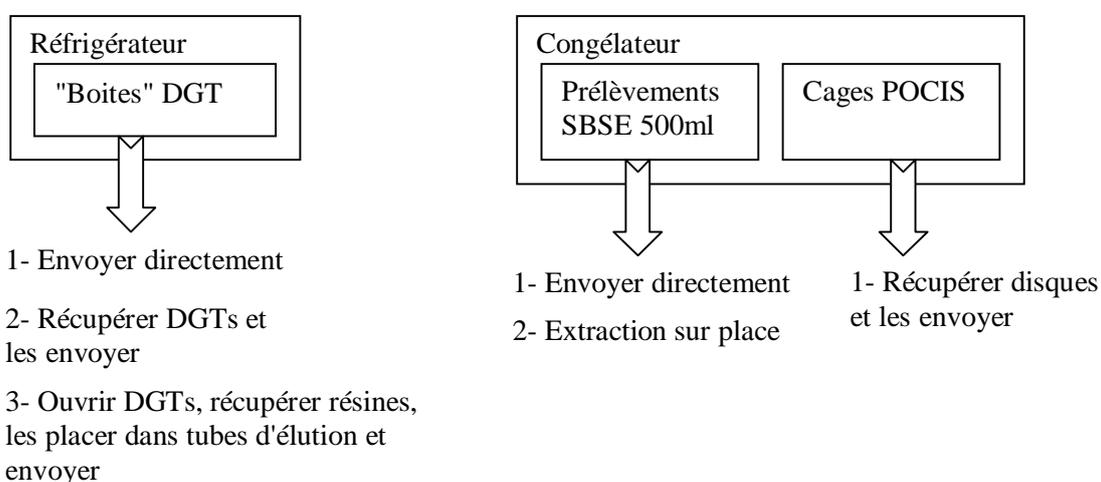
- les DGT doivent être placés le plus rapidement possible au **réfrigérateur**.
- les POCIS doivent être placés le plus rapidement possible au **congélateur** (**noter le jour de mise au congélateur**).
- les prélèvements SBSE doivent être placés au **réfrigérateur**, à l'**abri de la lumière**

Les échantillonneurs devront être renvoyés le plus rapidement possible (si possible éviter la décongélation pour les POCIS). **Joindre les fiches terrain correspondantes ou mieux préparer un fichier EXCEL des données de pose et de récupération;**

9. Conditionnement des échantillonneurs pour le retour

De retour au laboratoire ou dans un endroit "propre" (à faire dès que possible).

Les différentes possibilités sont résumées dans le schéma suivant:



9.1. DGT

Pour les DGT; il y a plusieurs solutions qui de 1 à 3 sont plus "complexes", mais beaucoup plus efficaces notamment en terme d'économie du coût de transport.

Quelque soit la solution ne pas oublier de marquer les sacs avec les codes des stations.

La solution 1 (envoyer les boites dans leur double emballage avec les DGT fixés sur le couvercle et rincés sur le terrain) est à proscrire, notamment pour les DOMs, car elle présente de nombreux inconvénients: augmentation des coûts de transport car volume plus important, risques de contamination des DGT notamment si les supports sont très biofoulés (activité bactérienne importante); les boites supports ne restent pas sur place elles devront être re-renvoyés si des utilisations ultérieures sont programmées.

Cette solution peut être choisie dans des situations où il n'est pas possible de récupérer les DGT (les retirer du couvercle support), où il y a peu de stations, et si le laboratoire est relativement proche du site d'étude (transport rapide et peu coûteux).

La solution 2 (récupérer les DGT fixés au "couvercle support") est rapide et facile à mettre en oeuvre, il suffit d'ouvrir le double sac (ne pas sortir le couvercle pour travailler à l'abri d'éventuelles contaminations), avec des gants latex non poudrés, de desserrer le système de fixation, de sortir les DGT un par un, les rincer à l'eau ultra-pure et les replacer dans les petits sacs qui ont été conservés suite au montage des DGT (c.f. 3.). Il faut marquer les petits sacs avec le code de l'échantillon placer l'ensemble dans un sac plus grand et renvoyer le tout (dans un contenant de transport ad hoc).

La solution 3 (ouvrir les DGT pour récupérer les résines et les placer dans tubes d'élution). Cette solution nécessite des conditions plus "propres" et un peu de matériel. Mais ces opérations peuvent se faire à "l'intérieur" d'un grand sac poubelle ouvert pour éviter les contaminations.

On procède comme pour la solution 2. Suite au rinçage des DGT à l'eau ultra pure, les DGT sont ouverts (rainure spéciale sur la bague de maintien des DGT) avec un tournevis plat introduit dans un gants latex (pour éviter contamination métallique). On retire la bague de maintien et grâce à une pince en plastique conditionnée "métaux traces" on récupère la résine après avoir enlevé le filtre et le gel de diffusion. La résine est introduite dans un tube à élution de 2 ml conditionné "métaux traces".

Cette solution nécessite une démonstration (très rapide). Matériel nécessaire: hotte flux à laminaire (si possible ou sinon travailler "dans un sac"), eau "ultra pure", gants latex non poudrés, tournevis plat, pinces plastique et tubes d'élution conditionnées "métaux traces" (peuvent être fournis ou préparés sur place).

9.2. POCIS

Il n'y a qu'une solution, qui consiste à démonter les disques POCIS (clés de "10" conditionnées). **Faire très attention à ne pas toucher les faces des disques (filtres blancs) TRES FRAGILE.**

Les envelopper individuellement dans du papier alu pyrolysé

Les remettre dans les enveloppes "papier bulle " qui ont servi à l'expédition et qui doivent être conservées.

Ne pas oublier de marquer les sacs avec les codes des stations.

Remettre au congélateur jusqu'au moment de l'expédition (retour dans conditionnement qui a servi à l'envoi: boîte isotherme, blocs de froid).

9.3. Prélèvements SBSE

9.3.1. Envoi des flacons de 500ml congelés

Comme dans le cas de la solution 1 des DGT, cette possibilité est à proscrire, notamment pour les DOMs, car elle présente de nombreux inconvénients: augmentation des coûts de transport car volume plus important, risques de casse des flacons, modification de l'échantillon au cours du transport (décongélation, activité bactérienne...).

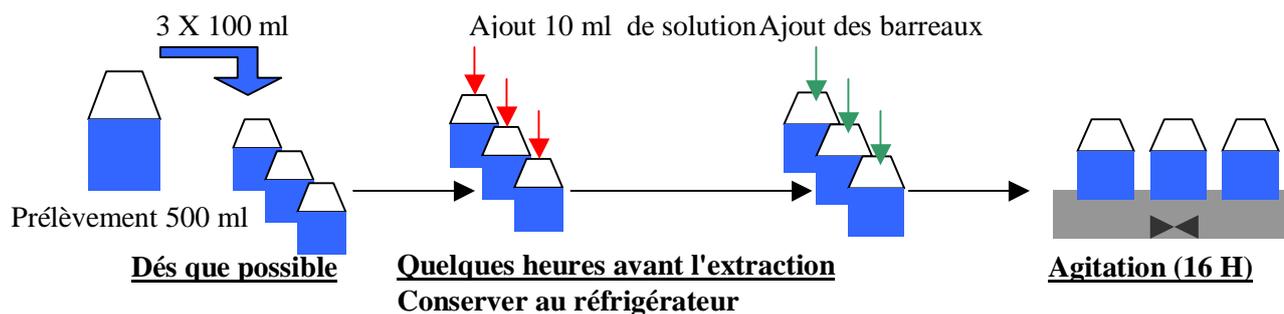
Cette solution peut être choisie ponctuellement dans des situations dans les où il y a peu de stations, et si le laboratoire est relativement proche du site d'étude, en métropole par exemple (transport rapide et peu coûteux).

9.3.2. Extraction SBSE sur place

Cette solution nécessite des conditions plus "propres" et du matériel. Elle est conseillée, notamment dans les DOMs car elle va réduire de façon très importante les coûts de transport ainsi que la représentativité des échantillons "extraits" par cette technique.

Cette solution nécessite une démonstration et du matériel qui peut être fourni et qui pourra par la suite être reconditionné sur place.

Résumé des opérations:



• Matériel nécessaire

- bécher conditionné de 40 à 50 mL (préparation solution étalons internes)
- fiole jaugée conditionnée de 1 L (préparation solution étalons internes)
- pipettes Pasteur
- "poires" pour pipettes Pasteur
- méthanol Purex pour analyse (préparation solution étalons internes)
- ampoule étalons standards (préparation solution étalons internes)
- solution étalons internes (10 ml par extraction)
- système conditionné pour ajout 10 ml de la solution étalon (pipette verre, fiole jaugée, distributeur en verre)
- flacons extraction conditionnés (125 ml)
- barreaux SBSE
- pinces alu conditionnées (pyrolyse emballée dans papier alu)
- agitateur magnétique
- papier alu pyrolysé
- papier adsorbant
- pissette d'eau "ultra pure"

• Conditionnement du matériel

Il faut utiliser pour toutes les manipulations de la verrerie propre (lavée et passée au four 4 heures à 450°C de préférence, ou à défaut, nettoyée et rincée avec du méthanol pour analyse).

La verrerie conditionnée (flacons de prélèvement, d'extraction, volumétrie...) doit être conservée emballée dans du papier aluminium pyrolysé (= pyrolyser le matériel préalablement emballé dans du papier alu).

Tout contact avec toute matière plastique doit être évité.

• Préparation de la solution d'étalons internes

Faisable quelques jours avant son utilisation.

Les étalons internes sont préparés en solution dans le méthanol. La concentration de la solution est de 1 ng/mL. Cette solution est préparée à partir d'une solution commerciale d'un volume de 1 mL et contenant les 6 composés en solution dans l'acétone, chacun ayant une concentration de 1 µg/mL.

Pour préparer 1 L de solution d'étalons internes :

- Remplir à moitié un bécher de 40 à 50 mL avec du Méthanol Purex pour analyse,
- Ouvrir l'ampoule (référence CUS 9207),

- Prélever la solution dans l'ampoule à l'aide d'une pipette Pasteur et la transférer dans le bécher,
- Vider le bécher dans une fiole jaugée de 1 L,
- Rincer l'ampoule 3 fois avec du méthanol (remplir l'ampoule à moitié et rincer les parois en utilisant la pipette Pasteur). Il est plus commode de conserver le bécher pour récupérer les différents rinçages avant de les transférer dans la fiole jaugée,
- Compléter la fiole jaugée de 1 L avec du méthanol jusqu'à environ la moitié de la contenance, ce qui permet d'agiter la fiole pour bien mélanger la solution,
- Compléter la fiole jaugée à 1 L,
- Transférer la solution dans une bouteille de solvant vide et propre (bouteille ayant contenu du méthanol ou de l'acétone de préférence). Pour plus de précaution, le volume peut être réparti dans deux bouteilles de 1 L.

La solution ainsi obtenue permet de réaliser une centaine d'analyses (10 mL par échantillon de 100 mL d'eau).

Les solutions d'étalons internes, après préparation, doivent être conservées au froid et à l'abri de la lumière.

La durée de conservation des étalons internes, au réfrigérateur, est de 1 mois maximum.

- **Conservation des échantillons après prélèvement (avant extraction)**

Tous les échantillons d'eau, entre leur prélèvement et avant leur extraction doivent être conservés au froid et à l'abri de la lumière (réfrigérateur).

- **Préparation des échantillons d'eau pour l'extraction**

Dès que possible, pour chaque station (en triplicat), remplir à partir du flacon de prélèvement de 500 ml chacun des 3 flacons conditionnés (125 ml) qui sont fournis avec 100 mL d'eau de mer, à l'aide d'une éprouvette graduée (conditionnée) de 100 mL.

Introduire 10 mL de la solution d'étalons internes dans chaque échantillon et refermer le flacon avec un bouchon en prenant soin de placer une feuille d'aluminium entre le flacon et le bouchon.

L'introduction des étalons internes peut être différée mais doit être effectuée dès que possible, si possible quelques heures avant la phase d'extraction.

- **Extraction SBSE**

Ouvrir les flacons et enlever la feuille d'aluminium. Introduire un barreau SBSE dans chaque flacon délicatement en utilisant une pince propre (conditions de nettoyage identiques à la verrerie). Refermer les flacons en plaçant une nouvelle feuille d'aluminium (utiliser des gants).

Une fois tous les flacons préparés, lancer l'agitation pour une durée de **16 heures** (vitesse de rotation de 500 tours/minute). **Réaliser l'extraction à l'abri de la lumière.**



- **Récupération des barreaux SBSE après extraction**

Après 16 heures d'extraction, arrêter l'agitation. Les flacons sont ouverts et la majeure partie de l'eau est lentement vidée. Le barreau est récupéré avec la pince et rincé au-dessus du flacon avec de l'eau "ultra pure". Le barreau est alors séché sur papier propre puis introduit dans son conditionnement initial. Il est important d'éviter tout contact avec le barreau (autre que la pince et le papier).



FICHE TERRAIN Échantillonnage Passif

Nom de la station =			
Profondeur de la station=	Localisation (GPS) =	Opérateurs =	
Mise en place des échantillonneurs			
	DGT	POCIS	SBSE
Echantillon (par ex: 3 premières lettres du nom du site)			
Date			Date
Heure			Heure
Profondeur de mise en place			Prof prélèvement:
Température			T°C=
Salinité			S=
Autres mesures (pH, MESí)			
Observations météo (du jour et du jour avant)			
Commentaires			
Récupération des échantillonneurs: après environ 48 h pour les DGT et une vingtaine de jours pour les POCIS			
	DGT	POCIS	Extraction SBSE
Date			Date
Heure			Heure
Température			Durée
Salinité			
Autres mesures (pH, MESí)			
Etat fouling			
Observations météo (du jour et du jour avant)			
Commentaires			
	Après récupération: mettre au réfrigérateur dès que possible	Après récupération: mettre au congélateur le plus rapidement possible.	Après récupération, rinçage et emballage papier alu, Stocker barreaux au réfrigérateur
		Noter le jour de mise au congélateur:	