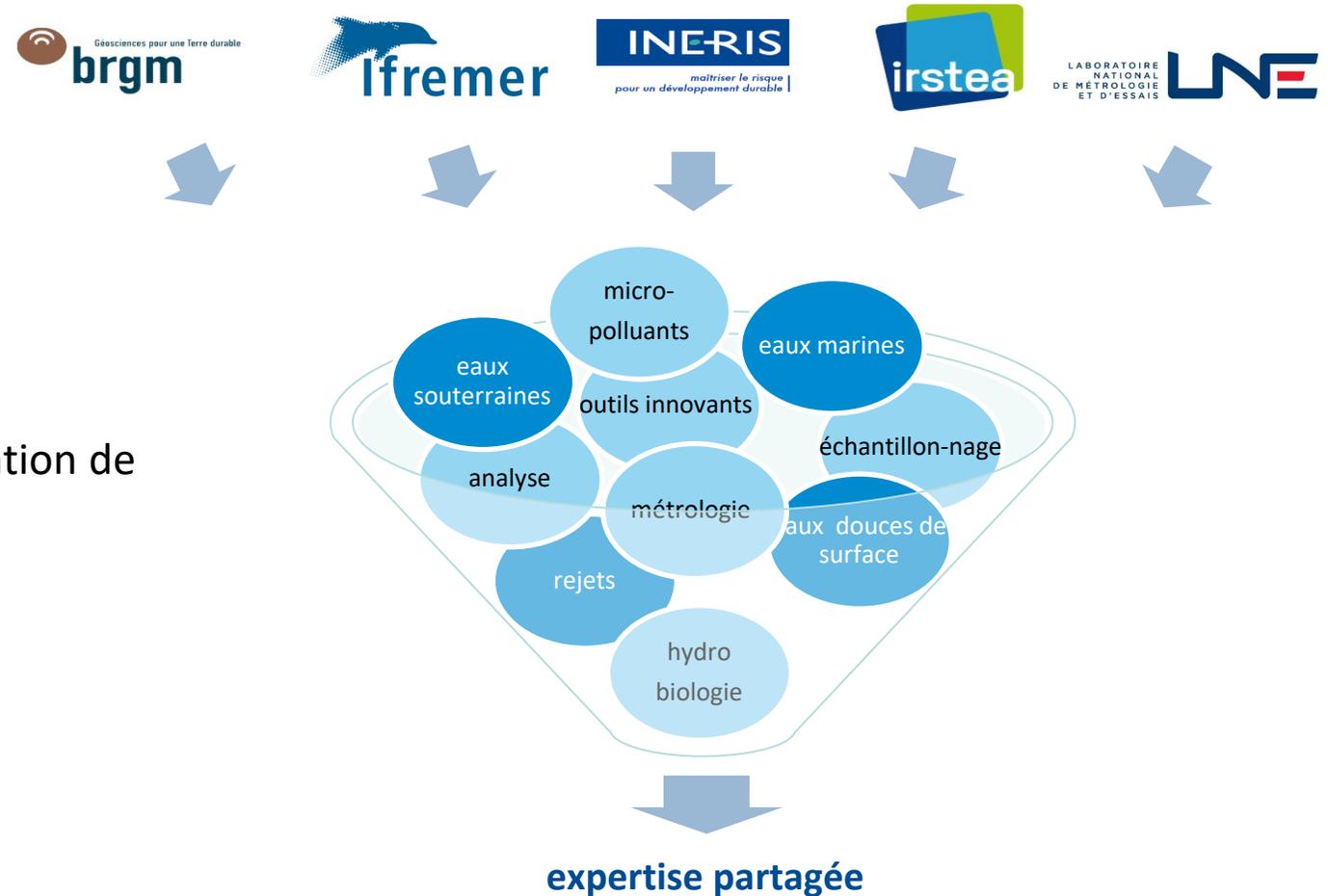


S'APPROPRIER LES PRINCIPES DE L'ANALYSE DES ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS (EIP)

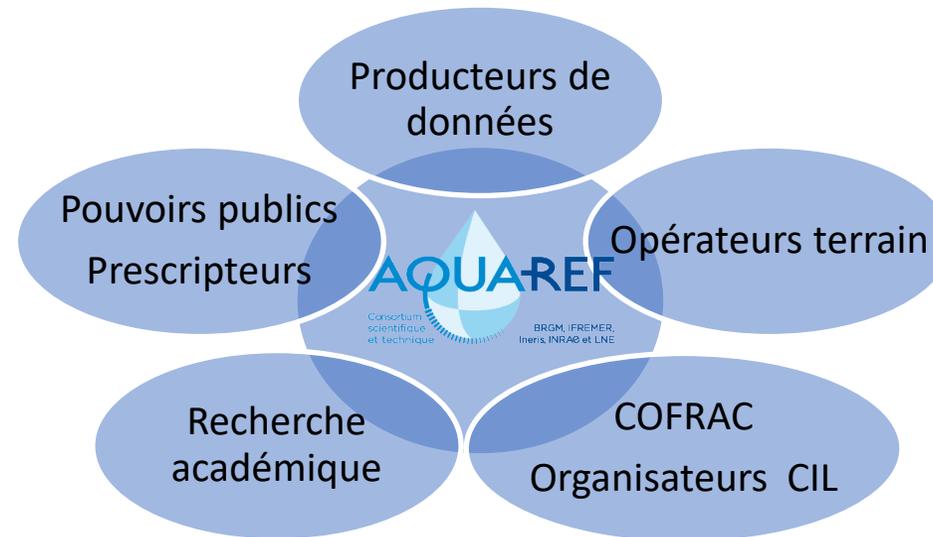
AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

- Consortium scientifique et technique, laboratoire « sans murs » créé en 2007
- Expertise au service de la pertinence et de la qualité de la donnée de surveillance chimique et biologique, dans le cadre des programmes de surveillance, en appui de la politique nationale
 - Élaborer des méthodes relatives aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse
 - Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance
 - Représenter la France dans des groupes d'experts européens (dont normalisation)
- Soutien du MTES et de l'AFB

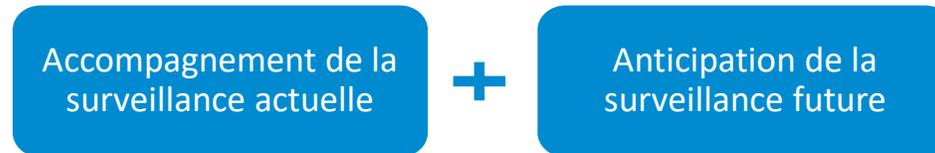
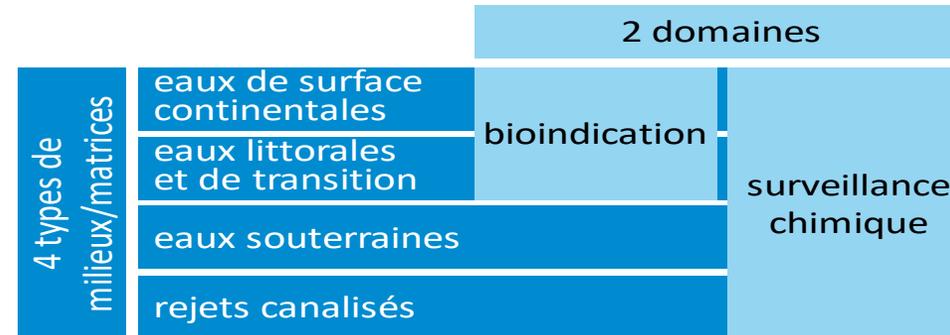
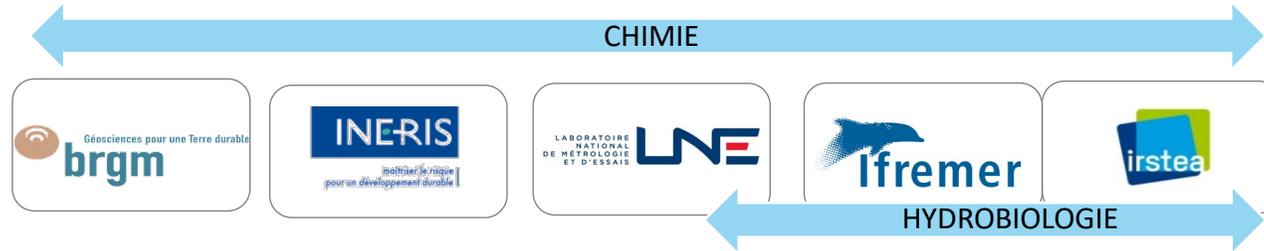


- **Élaborer des guides relatifs aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse afin de fiabiliser la qualité des données de surveillance**
- **Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance**
- **Représenter la France dans les groupes d'experts techniques européens**

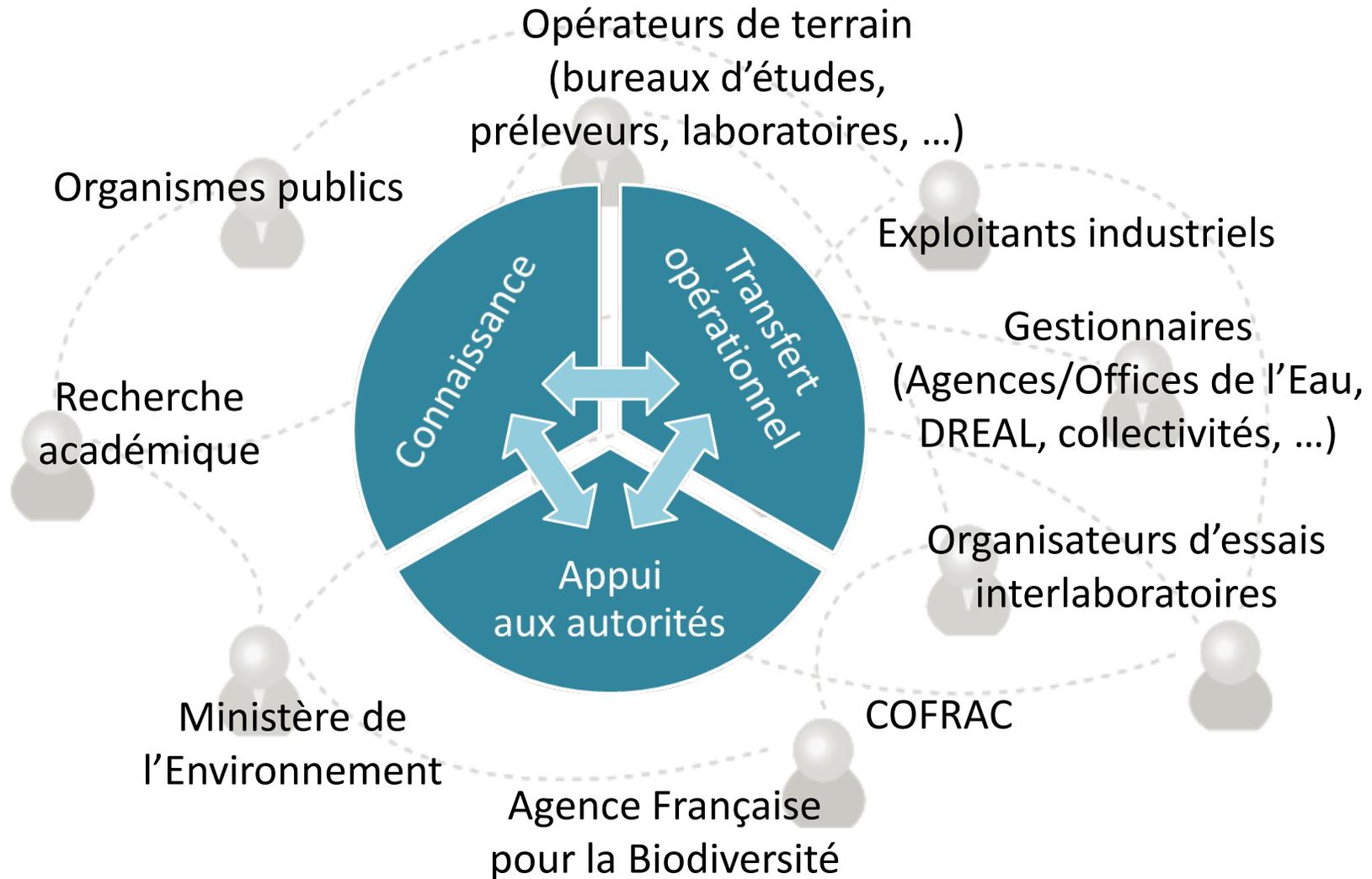
Un rôle d'interface entre les acteurs de la surveillance



5 établissements complémentaires



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



F-0 : S'approprier les EIP

OBJECTIFS DE SURVEILLANCE

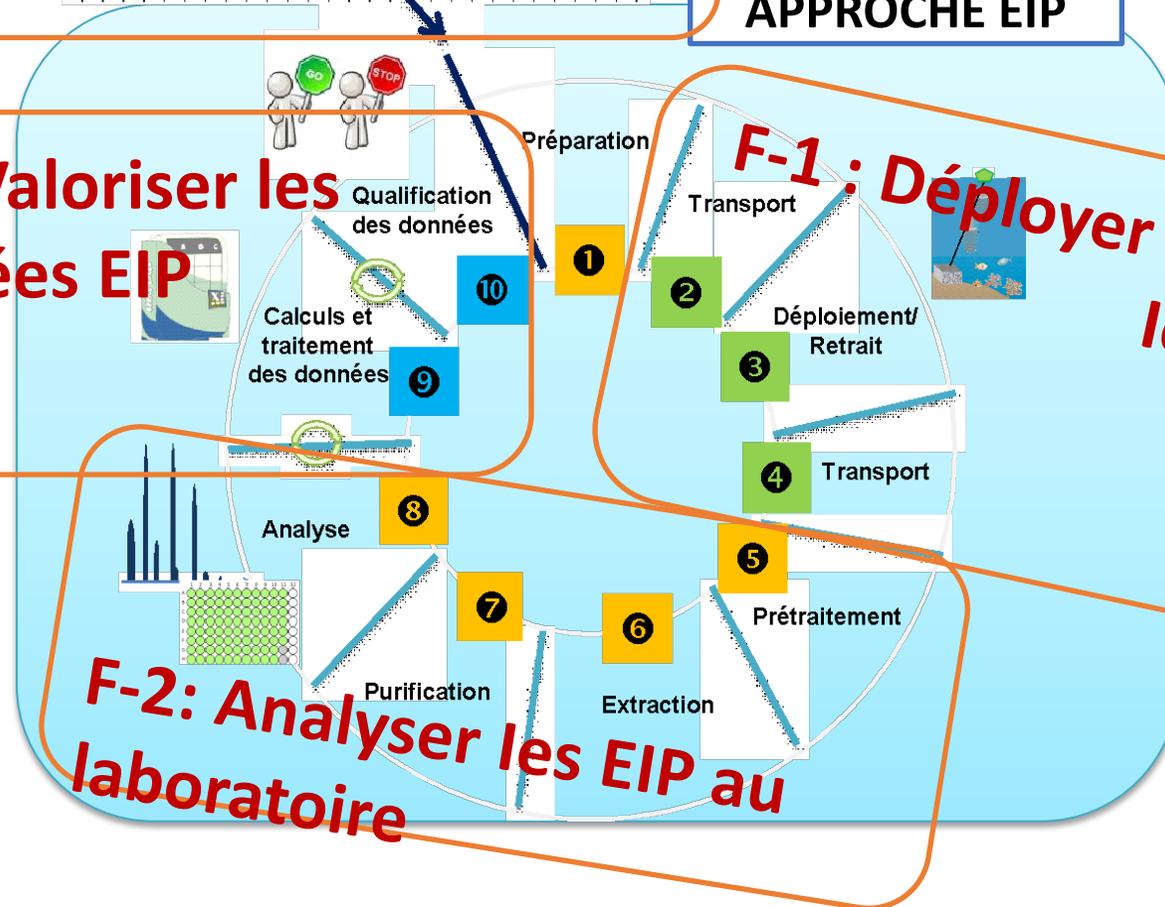
DÉFINITION DE LA STRATÉGIE DE SURVEILLANCE

APPROCHE EIP

F-3 : Valoriser les données EIP

F-1 : Déployer in situ les EIP

F-2 : Analyser les EIP au laboratoire





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

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

LA SURVEILLANCE DES MILIEUX AQUATIQUES : LES EIP POUR SURVEILLER LA CONTAMINATION CHIMIQUE DES MILIEUX

DIRECTIVE 2013/39/UE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau

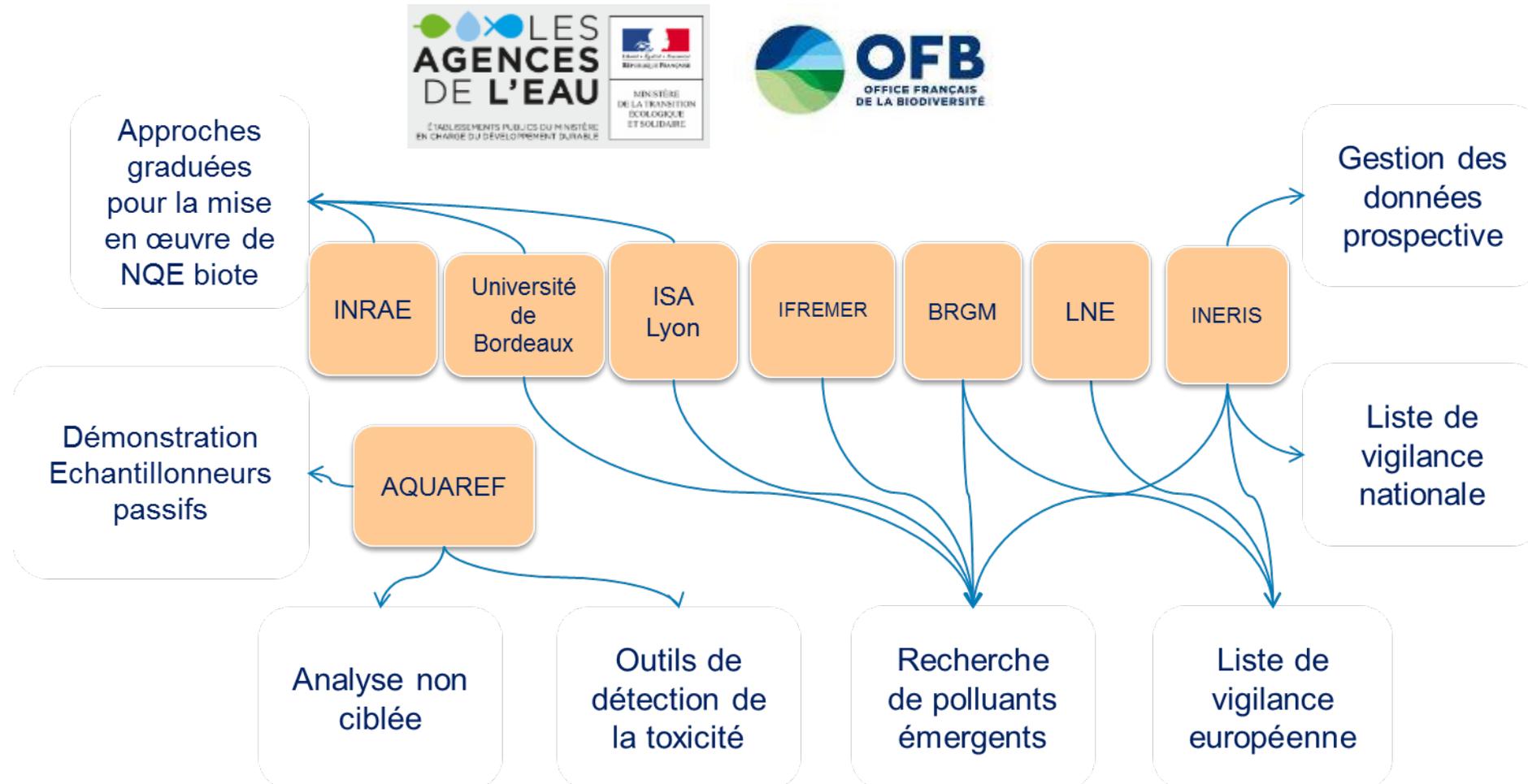
« (18) *De nouvelles méthodes de surveillance, telles que l'échantillonnage passif et d'autres outils, semblent prometteuses et il convient dès lors de les développer.* »

CIRCA n°19 : GUIDANCE ON SURFACE WATER CHEMICAL MONITORING UNDER THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE

“it is desirable to introduce other techniques for improving the quality of the assessment and to benefit from resource saving developments, as they become available.”

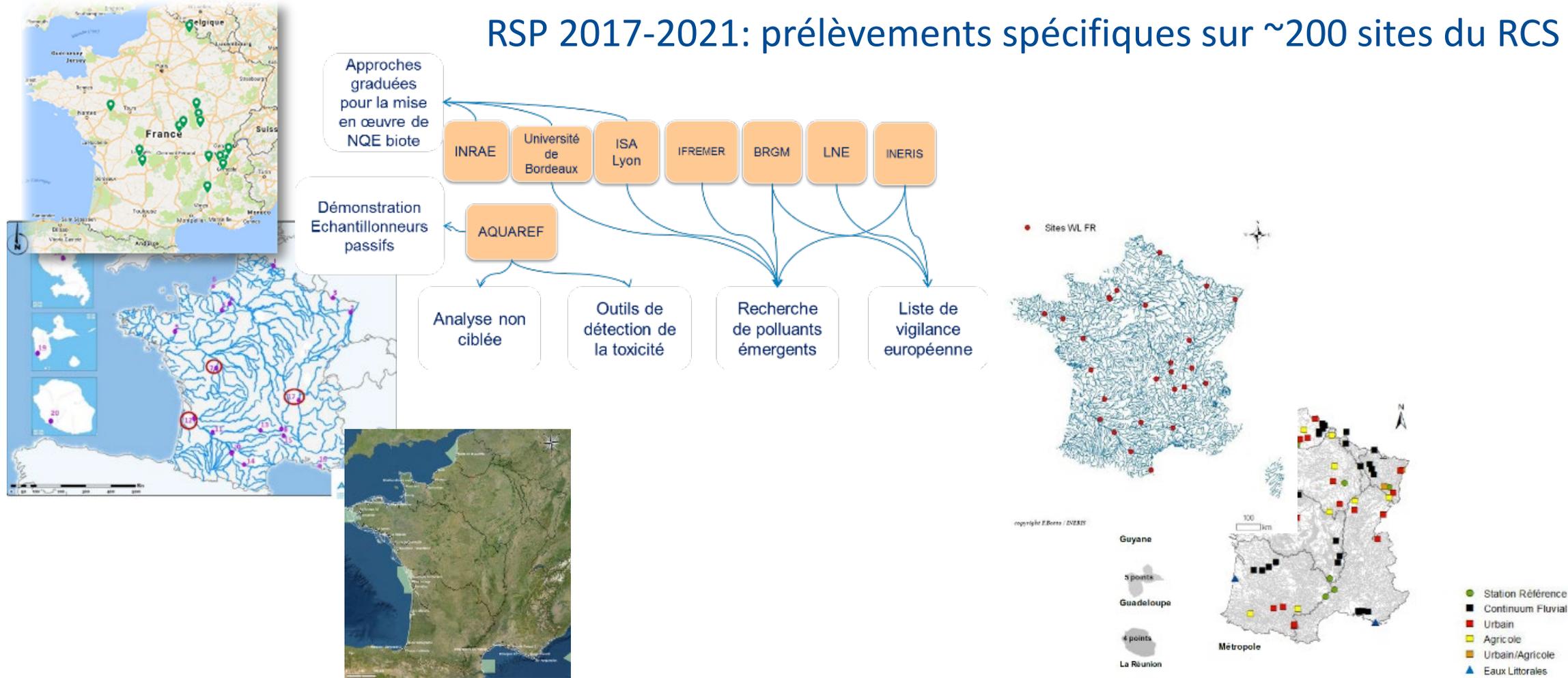
- ☛ **Besoin d'améliorer la surveillance des eaux avec ces nouveaux outils**
- ☛ **Besoin d'accompagner leur transfert vers les opérationnels**

Le Réseau de Surveillance Prospective (2016-20..)



Le Réseau de Surveillance Prospective (2016-20..)

RSP 2017-2021: prélèvements spécifiques sur ~200 sites du RCS



Des possibilités inédites d'exploitation croisée de divers outils d'échantillonnage et d'analyse

| Méthodes d'échantillonnage | | Analyses ciblées | Analyses non ciblées |
|----------------------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Echantillonnage ponctuel | | Contaminants émergents Liste de vigilance UE SPAS Polluants de l'état DCE | Criblage de contaminants suspects |
| Echantillonnage passif | POCIS | SPAS & Watch lists PSEE Subs. Prioritaires | Criblage de contaminants suspects |
| | DGT | | |
| | Ruban de silicone | | |
| Biote | Poissons | Polluants de l'état DCE | |
| | Gammares | Polluants de l'état DCE | |
| | Mollusques côtiers | Nouveaux POP (OSPAR) PSEE & Pesticides | Identification de composés chlorés |

Aquaref en charge depuis octobre 2013 pour :

- > Démontrer l'intérêt du recours aux EIP par rapport à la surveillance réglementaire actuelle
- > Evaluer la faisabilité + définir les conditions de leur mise en œuvre
- > Anticiper le transfert vers les opérateurs de la surveillance

➔ Cette démonstration *in situ* de la pertinence des EIP pour la surveillance des substances avec une **NQE**eau a bénéficié de la dynamique mise en place avec le **Réseau de Surveillance Prospective**

👉 **Pertinence des EIP pour mieux évaluer les dynamiques temporelles de la contamination des masses d'eau, par rapport à l'échantillonnage ponctuel d'eau**

- ➔ Evaluer la **représentativité temporelle**
- ➔ Quantifier et comparer les incertitudes sur les **concentrations moyennes annuelles**
- ➔ Discuter le nombre annuel de campagnes de mesures avec EIP nécessaires et les périodes à cibler
- ➔ Donner des **recommandations sur les aspects opérationnels et logistiques**

→ Campagnes sur **3 sites** (>> LQ) :

- Blanquefort (Jalle) : avril 2017 → mai 2018
- Givors (Gier) : mai 2017 → mai 2018
- Poitiers (Clain) : juin 2017 → juin 2018



→ Plan d'échantillonnage :

- EIP : Un **duplicat** exposé pour chaque EIP pendant **15j** → 24 duplicats successifs sur un an
- Echantillon ponctuel d'eau : **un prélevé** tout les **15j** -> 24 échantillons sur un an

→ Les 64 substances :

- **Réglementées** (parmi état chimique, état écologique, SPAS, Watch List)
- **Concentrations >> LQ** (substances hydrophiles et métaux)

👉 Comparer et discuter les niveaux de contamination obtenus avec nos échantillons ponctuels d'eau, nos EIP et aussi par le RCS

➔ Etude des gains sur les LQ + des **fréquences de quantification** (quantité d'information)

➔ Etudier les gradients de concentration + discrimination/classement de sites + identification des sites contaminés (qualité de l'information)

→ Campagnes : de Novembre 2017 à Mai 2018 , **1 campagne par site**

→ Plan d'échantillonnage :

- EIP : Un **duplicat** exposé pendant **15j** pour chaque EIP
- Echantillon ponctuel d'eau : un éch. collecté à **J1** et **J15**

→ Sur 20 sites contrastés : 3 sites de **référence**, 2 sites **marins** et 3 sites dans les **DROM**, dont certains sites Watch List

→ Les 108 substances : hydrophiles + hydrophobes + métaux

- **Réglementées** (parmi état chimique, état écologique, SPAS, Watch List)
- **Chlordécone** limitée aux sites en **DROM**



Les EIP sélectionnés par famille de substances

POCIS®
Polar Organic Compound Integrative sampler

-> Pour les hydrophiles



Membrane silicone

-> pour les hydrophobes



DGT®

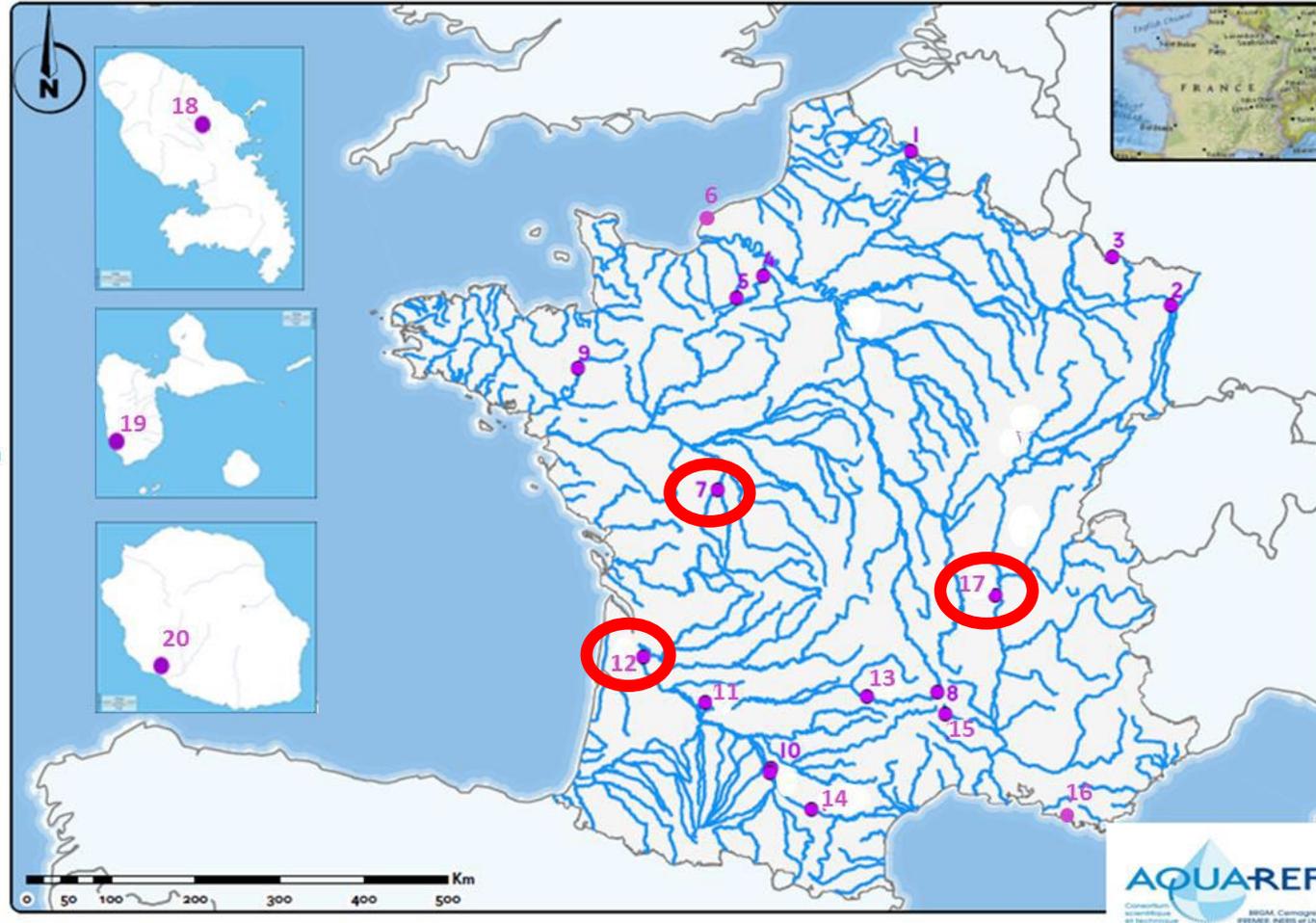
Diffusive gradients
in thin films

-> Pour les métaux



Gel diffusif





- **Temporel**
Avril 2017- Juin 2018

- **Multi-sites**
Novembre 2017 - Juin 2018

PRINCIPAUX RESULTATS

Les **POCIS** pour échantillonner les substances organiques hydrophiles

Deux outils utilisés :



contaminants organiques hydrophiles

POCIS-PHARM



Spécifique glyphosate et AMPA

POCIS-MIP

Suivi d'un large panel de 51 contaminants organiques

Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS)

DCE « état chimique »

Alachlore, atrazine, chlorfenvinphos, chlorpyriphos, dichlorvos, diuron, isoproturon, simazine et terbutryne

DCE « état écologique »

AMPA, azoxystrobine, boscalid, chlordécone, chlortoluron, cyprodinil, glyphosate, imidaclopride, linuron, métazachlore, oxadiazon et tébuconazole

Watch list

Azithromycine, diclofénac, érythromycine, clarithromycine, estrone, 17-alpha-ethinylestradiol et 17-bêta-estradiol

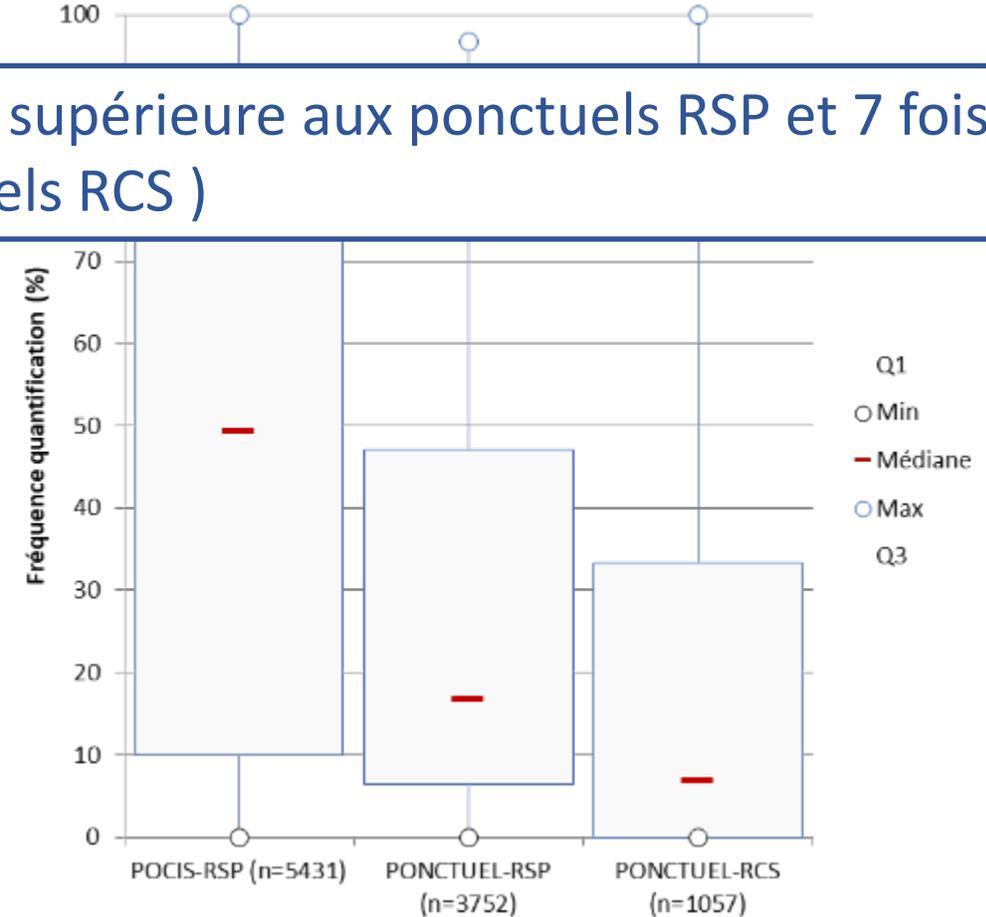
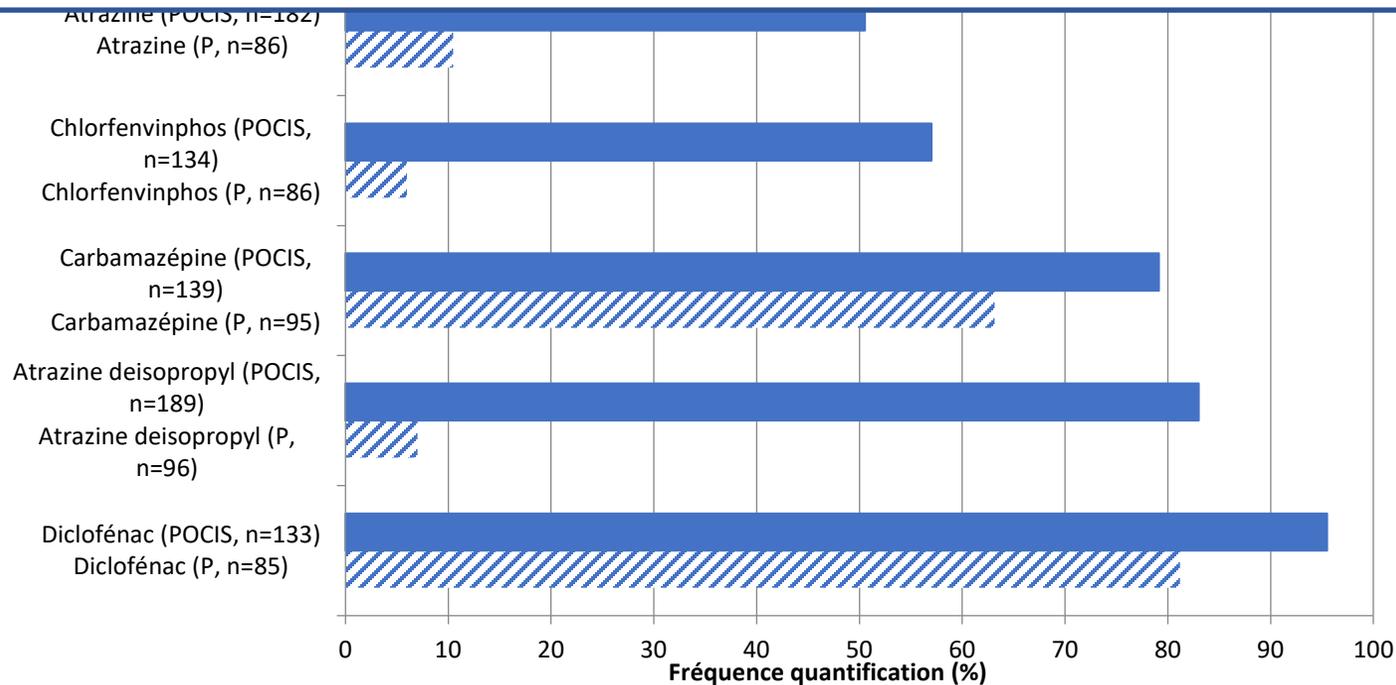
Acétochlore, acide fénofibrique, atrazine déisopropyl, atrazine desethyl, carbamazépine, carbamazépine-epoxyde, carbendazime, cyclophosphamide, diazépam, diméhanamide, diméthoate, epoxiconazole, ketoprofène, metformine, métolachlore, ofloxacine, oxazépam, paracétamol, pirimicarbe, prochloraz, propyzamide, sulfaméthoxazole et terbuthylazine

Est-ce que la fréquence de quantification FQ augmente avec un POCIS par rapport à un ponctuel d'eau (P) ?



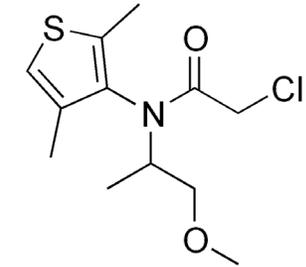
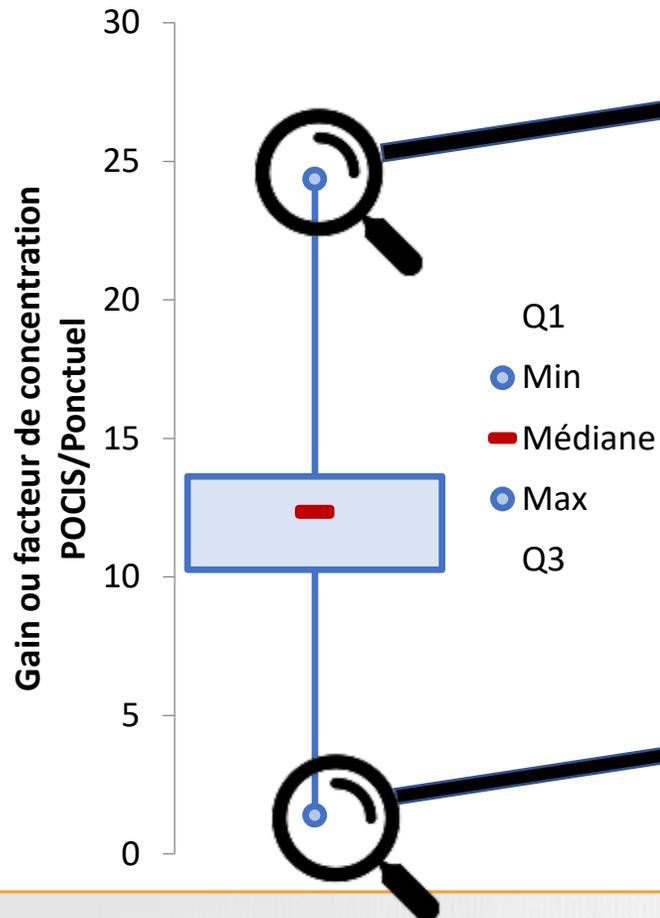
Bilan des fréquences de quantification de l'ensemble des contaminants dans les échantillons ponctuels, POCIS et RCS

➤ Pour 47 contaminants FQ POCIS > FQ ponctuel (3 fois supérieure aux ponctuels RSP et 7 fois supérieure aux ponctuels RCS)



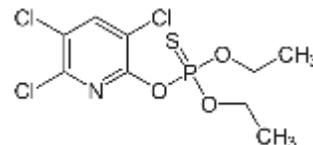
De combien les POCIS permettent-ils d'abaisser les limites de quantification ?

Bilan des gains sur l'ensemble des contaminants (14 jours d'exposition) :



Diméthénamide

LQ Ponctuel = 6 ng/L
LQ POCIS = 0,2 ng/L



Ethylchlorpyrifos

LQ Ponctuel = 5 ng/L
LQ POCIS = 3,6 ng/L

Facteur de concentration ou gain sur la LQ

Rs

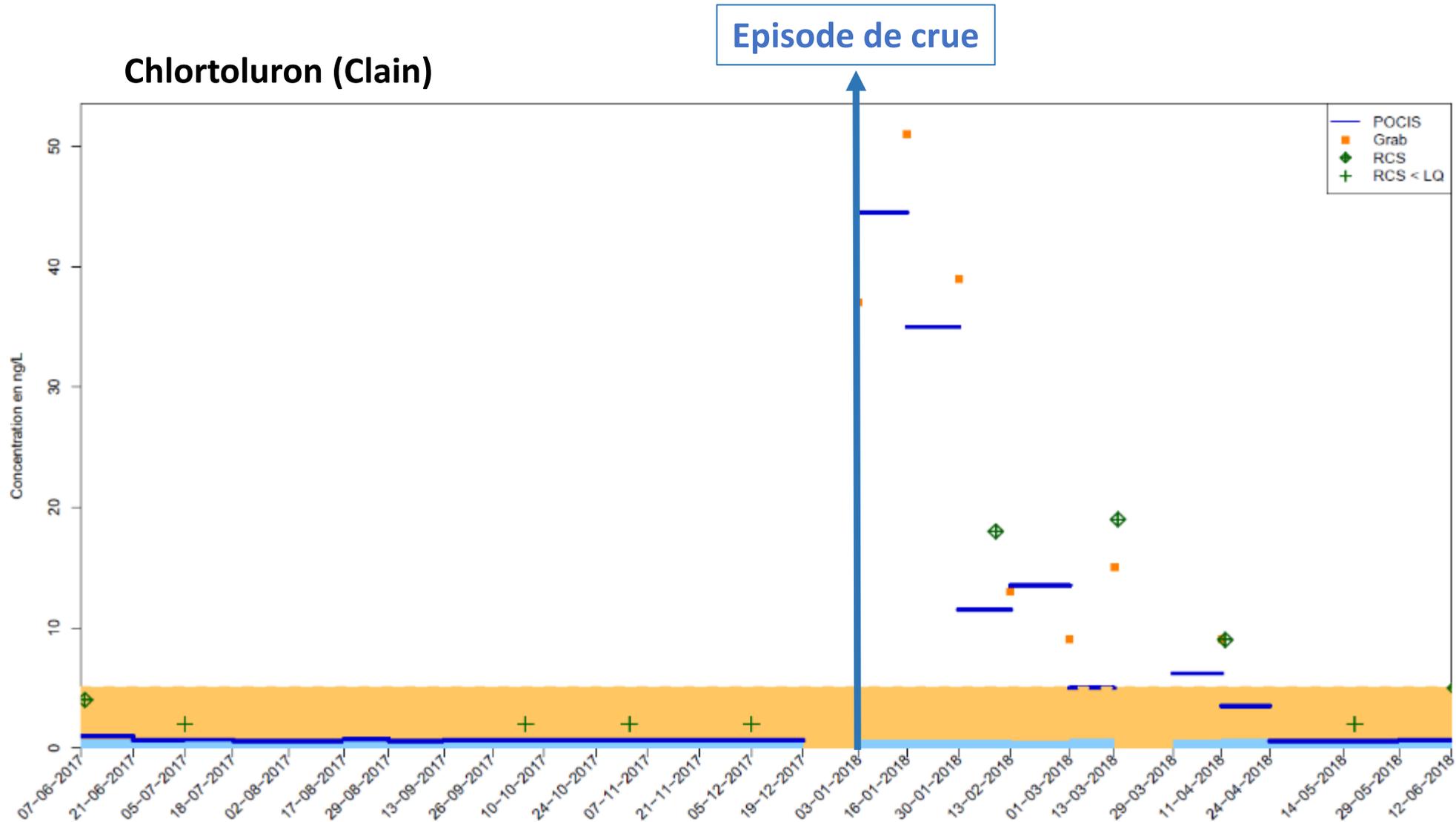


Le Gain médian sur la LQ en ng/L est de 9 pour 14 jours d'exposition



Quel est l'apport des POCIS sur le suivi des dynamiques temporelles ?

Chlortoluron (Clain)



Ponctuel RSP



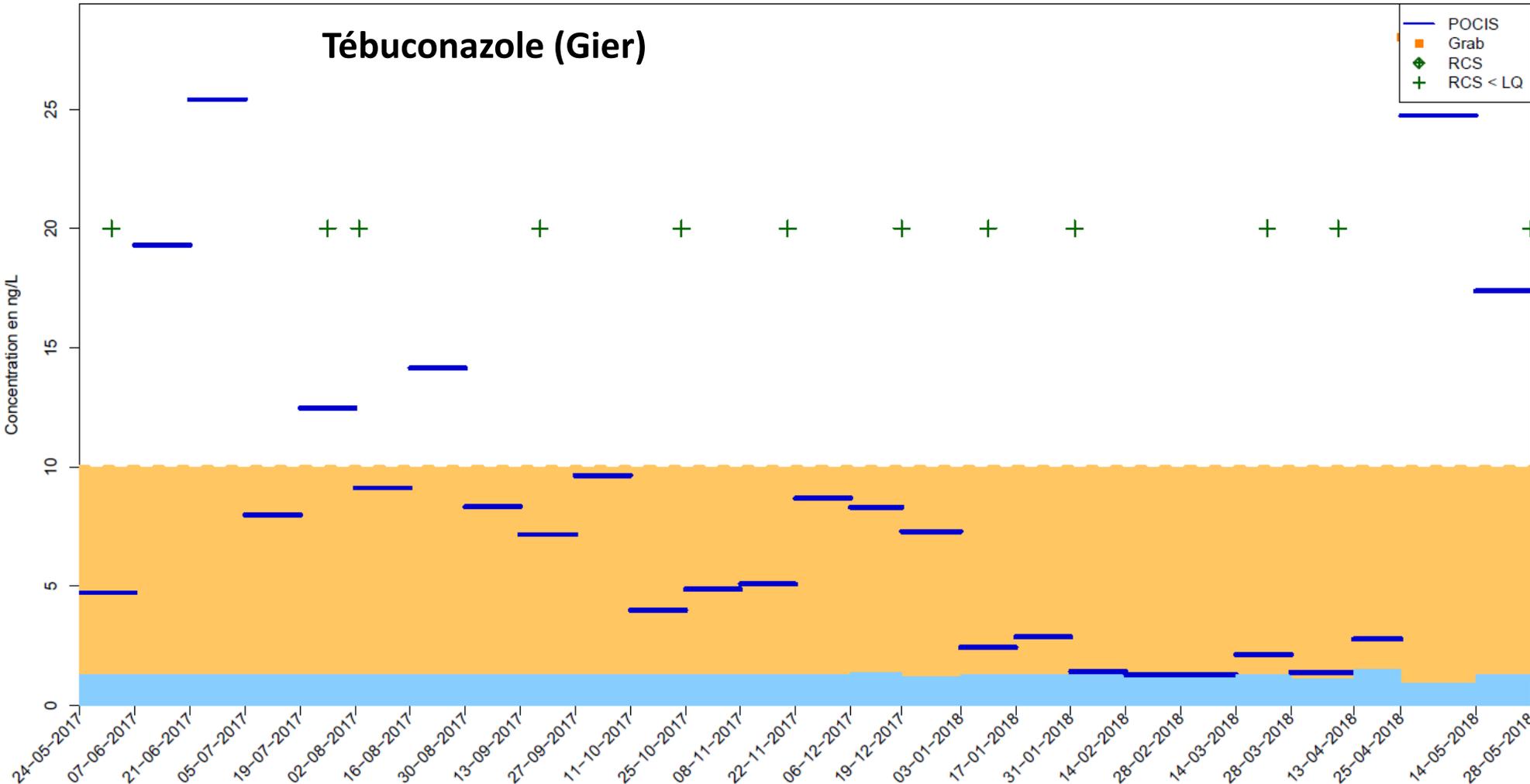
Ponctuel RCS



POCIS

Les ponctuels permettent d'appréhender l'évolution de la contamination du chlortoluron mis en avant avec les POCIS

Quel est l'apport des POCIS sur le suivi des dynamiques temporelles ?



Ponctuel RSP



Ponctuel RCS



POCIS

Impossible de suivre l'évolution de la contamination du tébuconazole avec les ponctuels (<LQ) contrairement aux POCIS

Faisabilité in situ

- Excellent taux de récupération des outils lors des campagnes (98 %)
- Simplification des opérations de transport et stockage

Limites de quantification

- Gain important sur la LQ avec l'outil POCIS (enjeu du milieu marin)
- Fréquence de quantification 3 fois plus élevée avec POCIS qu'avec ponctuel

Tendance temporelle – échantillonnage intégratif

- Représentativité temporelle de l'outil POCIS comparaison avec les NQE plus robuste

Fiabilité de la mesure

- Bonne répétabilité de l'échantillonnage in situ
- Blanc terrain généralement non contaminé
- Conversion en ng/L fiabilisée grâce à une base de données Rs construite pour cette étude

Des besoins métrologiques

- Pour certaines substances (calibration, Rs)

Les **DGT** pour échantillonner les métaux

Quels outils et contaminants ont été testés ?

Suivi d'un large panel de contaminants inorganiques (21)

Substances prioritaires « DCE »

Cd, Ni, Pb

Substances « Etat écologique »

As, Cu, Zn, Cr,

Substances Pertinentes A Surveiller (SPAS)

Sb, Al, Fe, Mn, Ba, Be, Co, Sn, Mo, Se, Tl, Ti, U, V

Deux outils sélectionnés



DGT-Chelex

Métaux chargés positivement (Cd^{2+} ...)



DGT-Ferrihydrite

Métaux chargés négativement (HAsO_4^{2-} ...)

*Une seule méthode appliquée
Elution HNO_3 1M + dosage ICP-MS*

Limite de quantification : DGT vs ponctuel

1

Blancs non quantifiés dans DGT = déclinaison de la LQ analytique

Eaux continentales



LQ ponctuel

Cd = 10 ng/L
Pb = 50 ng/L
As = 50 ng/L

Eaux marines / littorales



LQ ponctuel*

Cd = 100 ng/L
Pb = 500 ng/L
As = 500 ng/L

LQ DGT

Pour 14 jours d'exposition



Cd = 0,4 ng/L
Pb = 2 ng/L
As = 5 ng/L

m = masse piégée sur outil
 Δg = épaisseur du gel (0,09 cm)
t = temps (**14 jours**)
A = surface de l'outil (3,14 cm²)
D = coefficient de diffusion (à 25°C)

**Gain LQ
10 à 28 fois**



**Gain LQ
100 à 280 fois**



*Dégradation LQ (dilution 10x pour s'affranchir des effets de la matrice salée) – pas de prise en compte ici de méthodes lourdes de complexation/extraction

2

Blancs quantifiés dans DGT = détermination d'une LQ prenant en compte les blancs



**Bruit de fond : DGT Chelex
Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn et Ba**

Eaux continentales



LQ ponctuel

Cr = 100 ng/L

Zn = 1000 ng/L

Ni = 100 ng/L

Eaux marines / littorales



LQ ponctuel*

Cr = 1000 ng/L

Zn = 10 000 ng/L

Ni = 1000 ng/L

LQ DGT

Pour 14 jours d'exposition



Cr = 30 ng/L

Zn = 800 ng/L

Ni = 40 ng/L

**Gain LQ
< 0 à 4 fois**



**Gain LQ
3 à 40 fois**

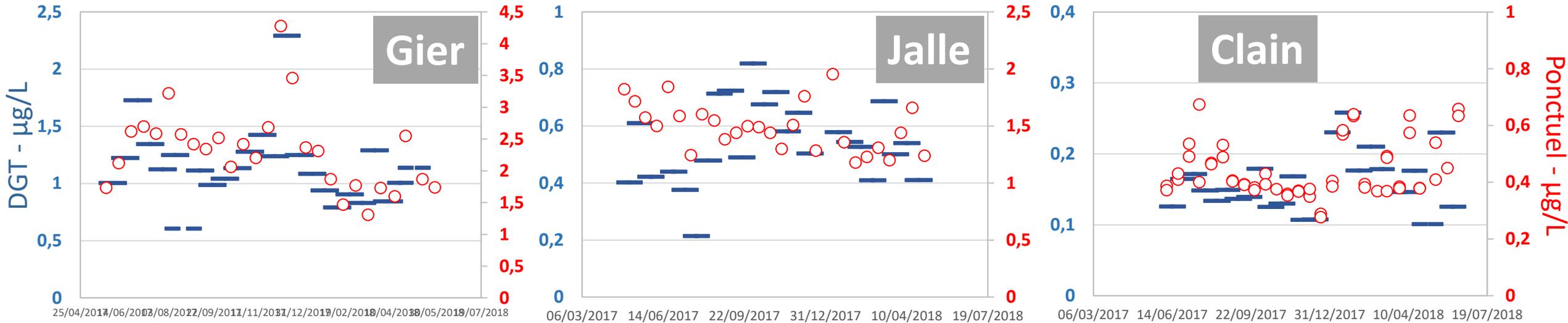


*Dégradation LQ (dilution 10x pour s'affranchir des effets de la matrice salée)

Dynamique temporelle des concentrations



Filtré 0,45 µm

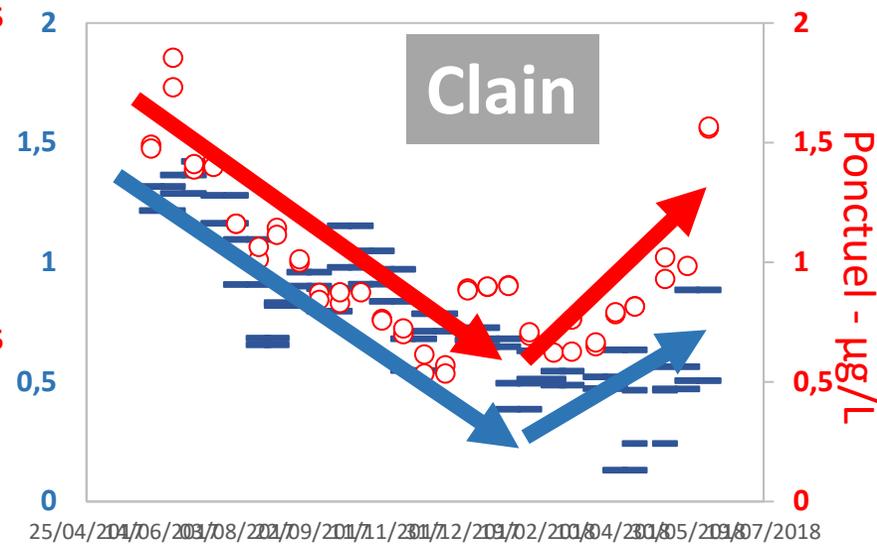
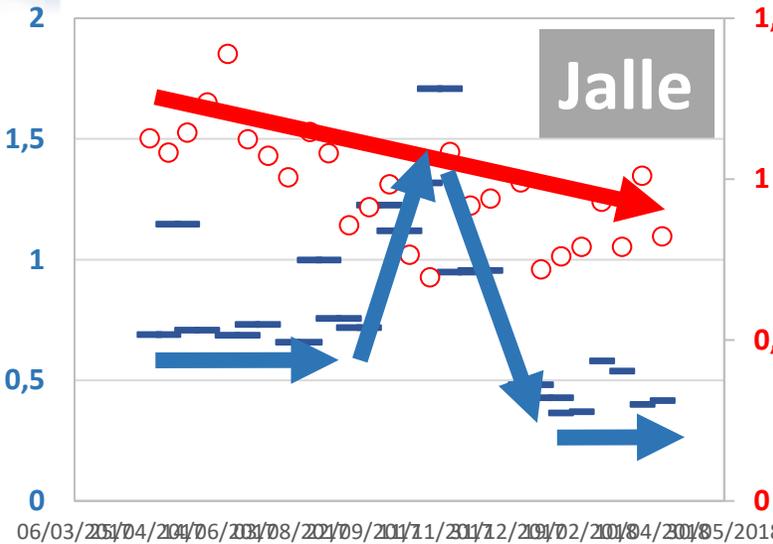
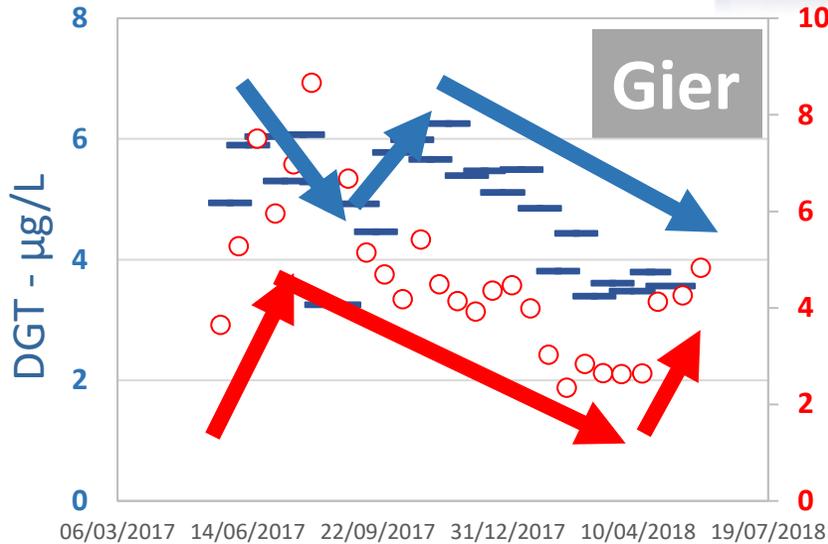


- Dynamiques temporelles relativement en adéquation entre DGT et ponctuel pour Ni

Dynamique temporelle des concentrations



Filtré 0,45 µm

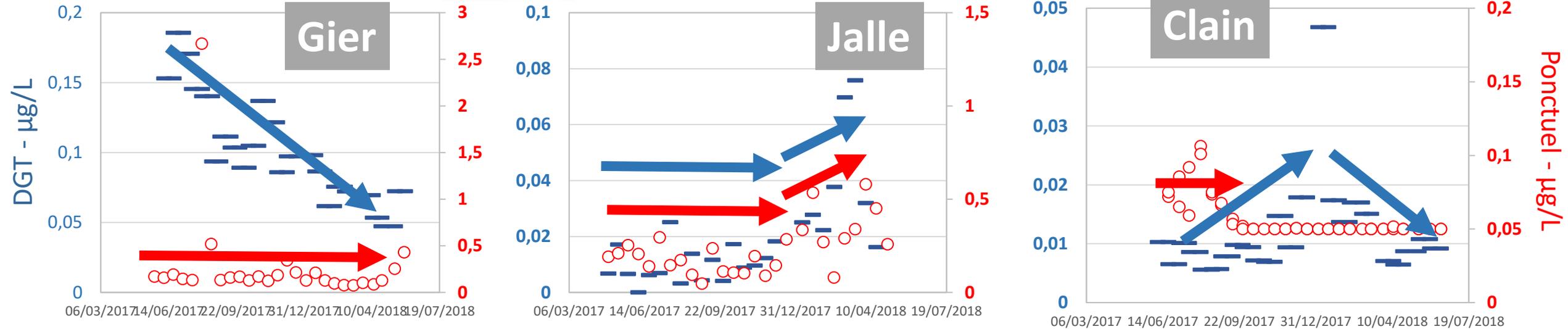


- Identification d'une dynamique différente entre ponctuel et DGT sur le site de la Jalle et Gier
- Dynamiques temporelles en adéquation entre DGT et ponctuel pour As (Clain)

Pb



Filtré 0,45 µm



- Identification d'une dynamique différente entre ponctuel et DGT sur le site du Gier
- Dynamique temporelles en adéquation entre DGT et ponctuel pour Pb (Jalle)
- Gain d'information sur le Clain (abaissement des LQ)

Peu de pertes d'outils lors des campagnes

- Taux de récupération de 95%

Réplicats

- Pas indispensable de déployer des réplicats

Limites de quantification

- LQ des laboratoires adaptées aux exigences réglementaires actuelles
- LQ améliorées avec peu de gain en terme de fréquence de quantification (As, Cu...)
- Gains limités pour éléments présents dans l'outil (Al, Zn, Co...)
- Amélioration des LQ pour les eaux de mer et facilité d'analyse

Des besoins métrologiques

- Pour certains éléments
- Rendements d'extraction et coefficients de diffusion

Dynamiques temporelles

- Faible variation des concentrations sur une année (pour 3 sites suivis)
- Tendances temporelles DGT similaire ou contrastée selon site/élément

Fraction échantillonnée par la DGT

- Selon l'élément considéré, $C_{DGT} = 10$ à 100 % de la concentration dissoute totale
- Concentration DGT-Cu est plus proche d'une concentration disponible (BLM) pour les organismes aquatiques que la concentration dissoute totale

Position Aquaref

Quelle plus value de l'outil DGT pour la surveillance réglementaire actuelle ?

Littoral/eaux de Mer : gain en sensibilité

- Simplification des opérations d'échantillonnage, conditionnement, stabilisation échantillons ponctuels in situ
- Simplification des étapes longues et contraignantes d'extraction-pré-concentrations de gros volumes (salle blanche)



Continental : plus value limitée

Fraction DGT plus pertinente pour un diagnostic environnemental ?



Les membranes silicone pour échantillonner les substances organiques hydrophobes

Membrane silicone

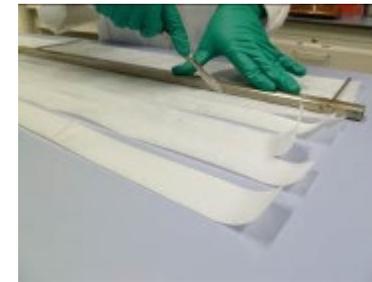
$$3 \leq \log K_{ow}$$



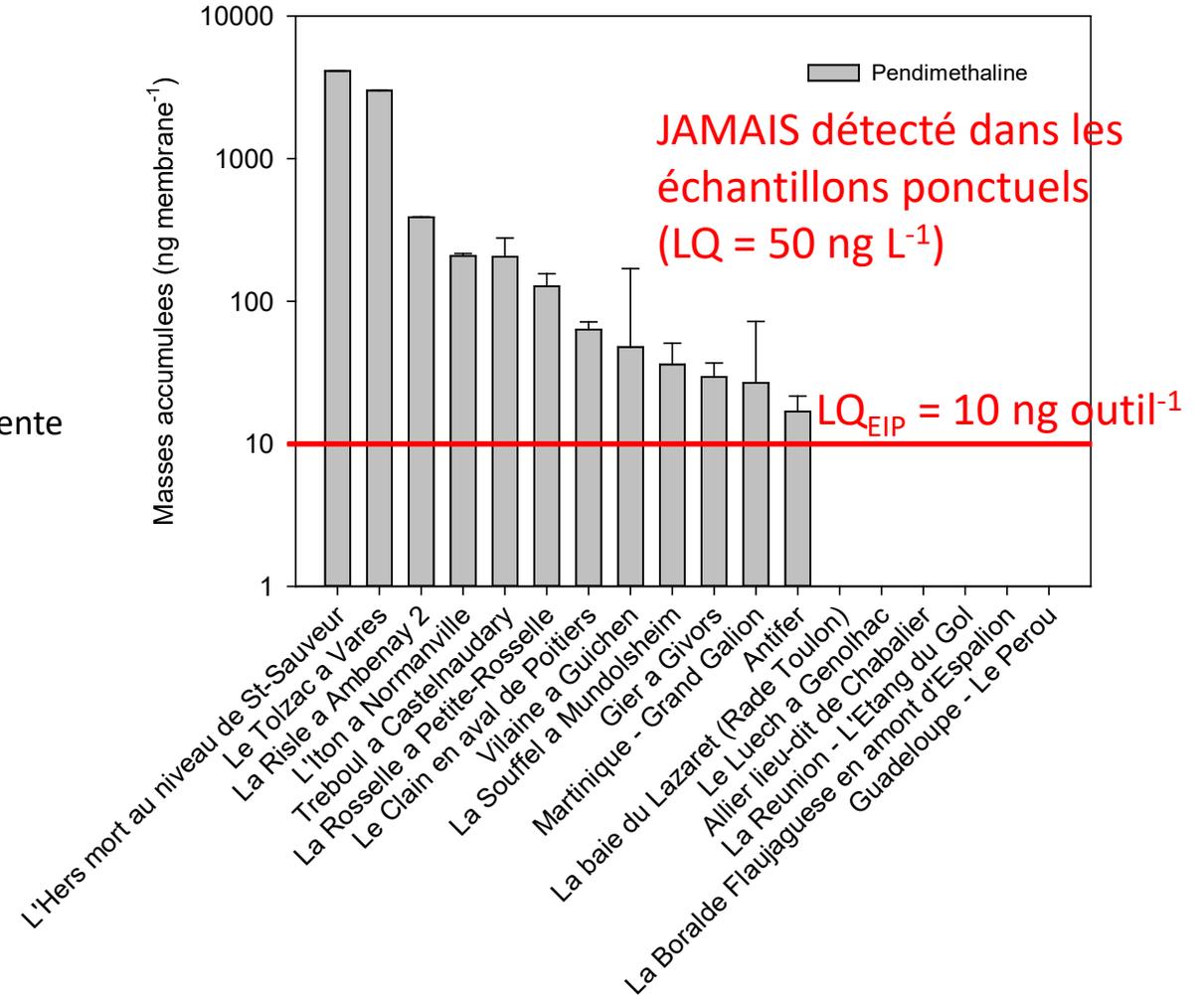
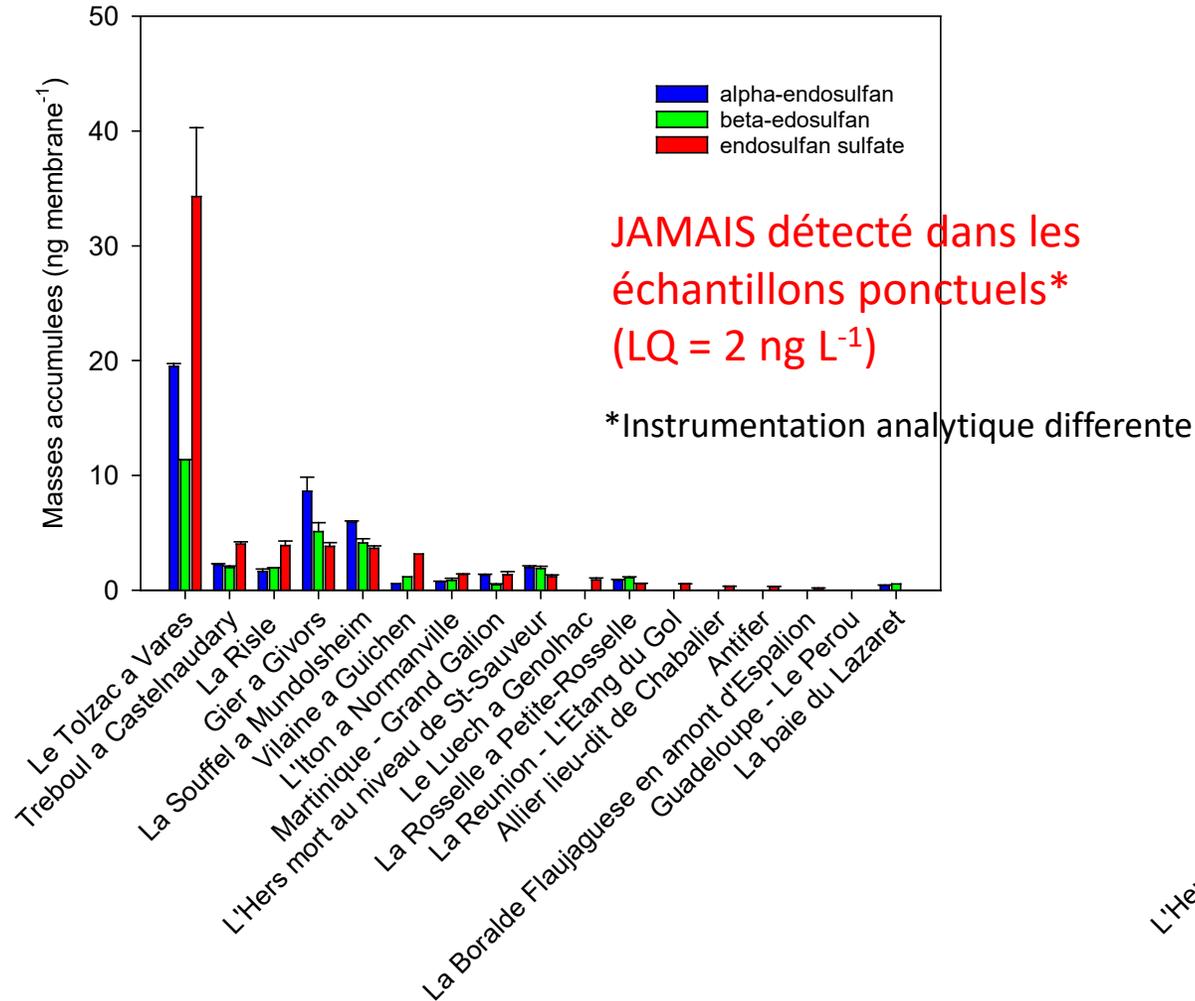
- > **Pesticides organophosphorés, organochlorés** (*chlorfenvinphos, DDTs, endosulfan, heptachlore, ...*)
- > **Autres pesticides encore approuvés** (*Diflufénicanil, pendiméthaline*)
- > **Organométalliques** (*composés du tributylétain*)

L'accumulation dépend :

- **Des paramètres intrinsèques :**
 l'affinité de la molécule pour la membrane silicone (coefficient de partage polymère-eau, K_{pw})
- **Des conditions environnementales :**
 Calibration *in situ* avec R_s obtenus via les PRCs

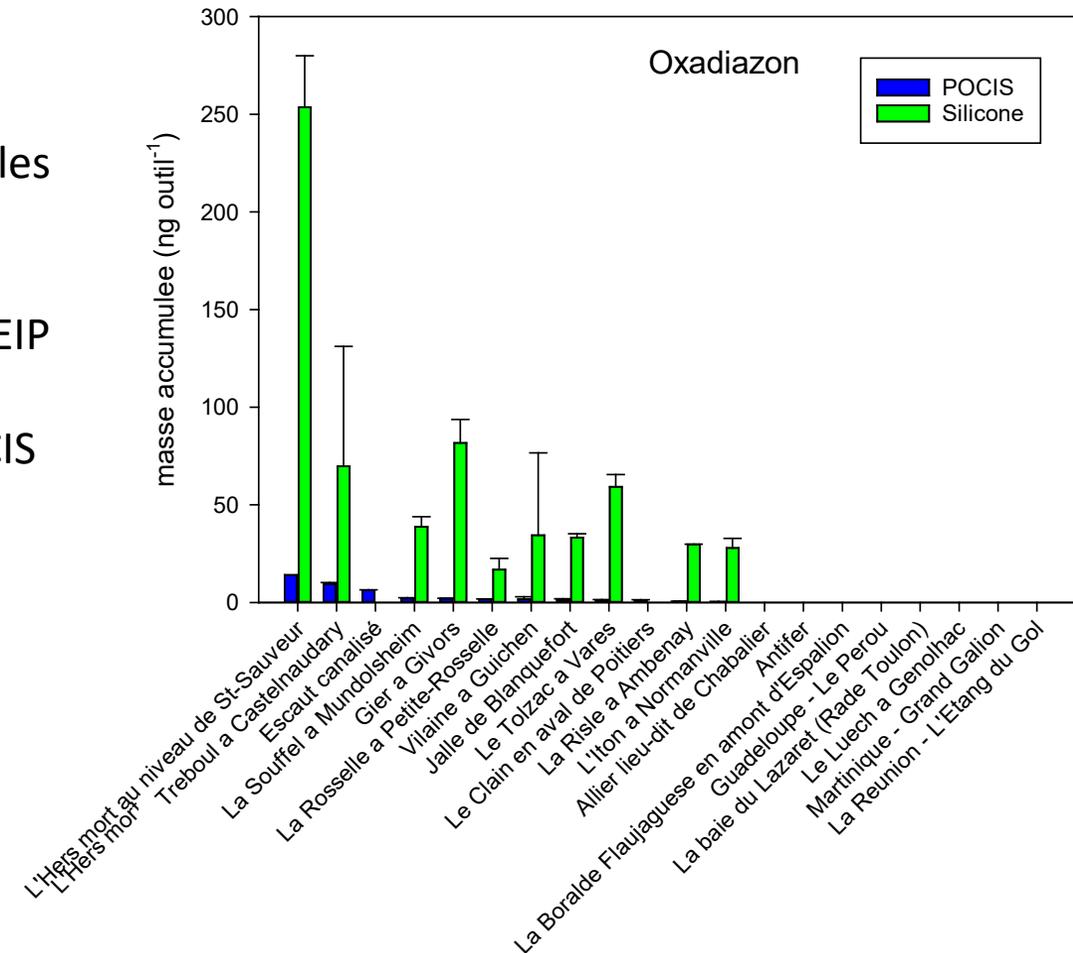


Photos: ifremer



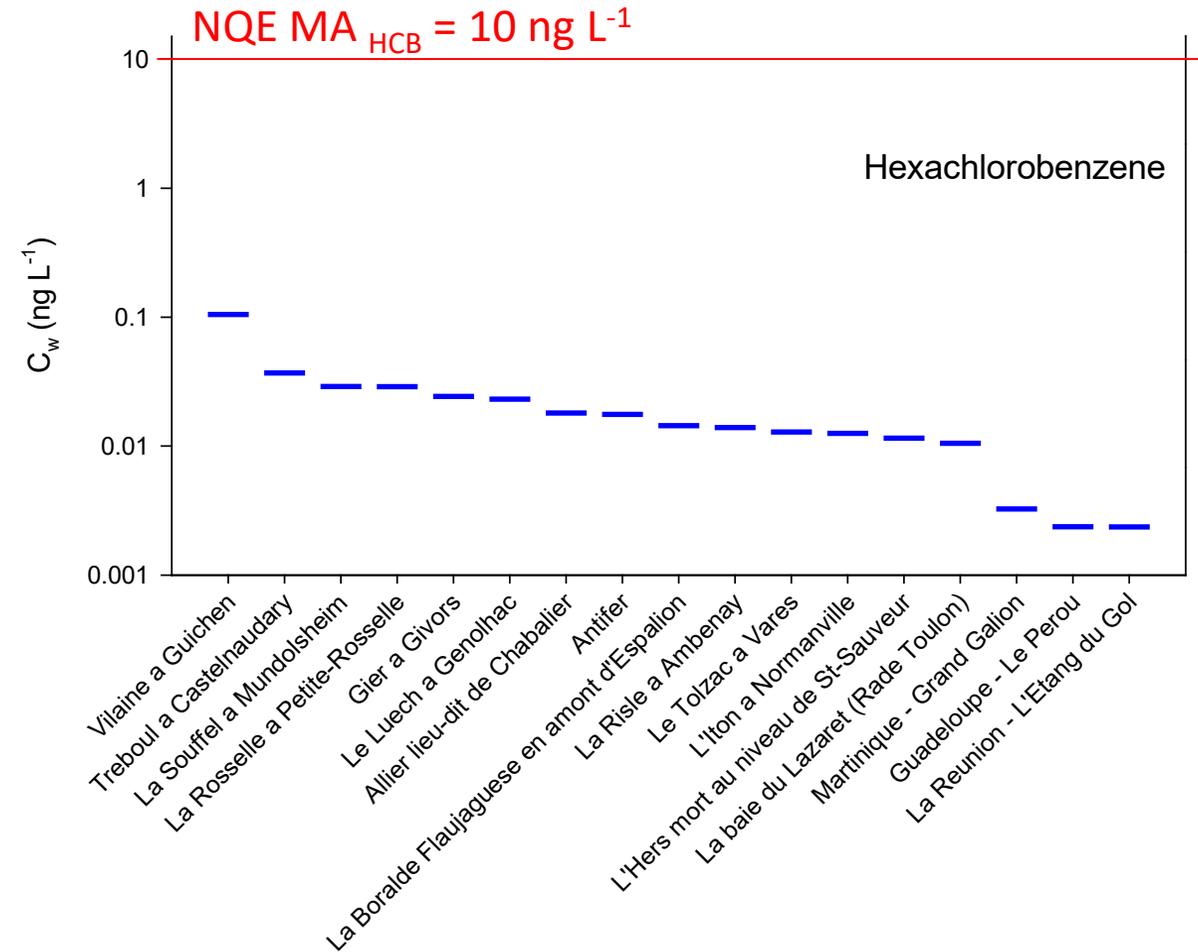
- L'herbicide oxadiazon ($\log K_{ow} = 4.8$) échantillonné avec les POCIS et les membrane silicone
- Détection sur une dizaine de sites par les deux types d'EIP
- Masses similaires d'oxadiazon accumulées dans les POCIS et les membranes silicone rapportées à une surface d'échantillonnage de 100 cm²

Seulement détecté dans certains échantillons ponctuels sur le Gier (étude temporelle)



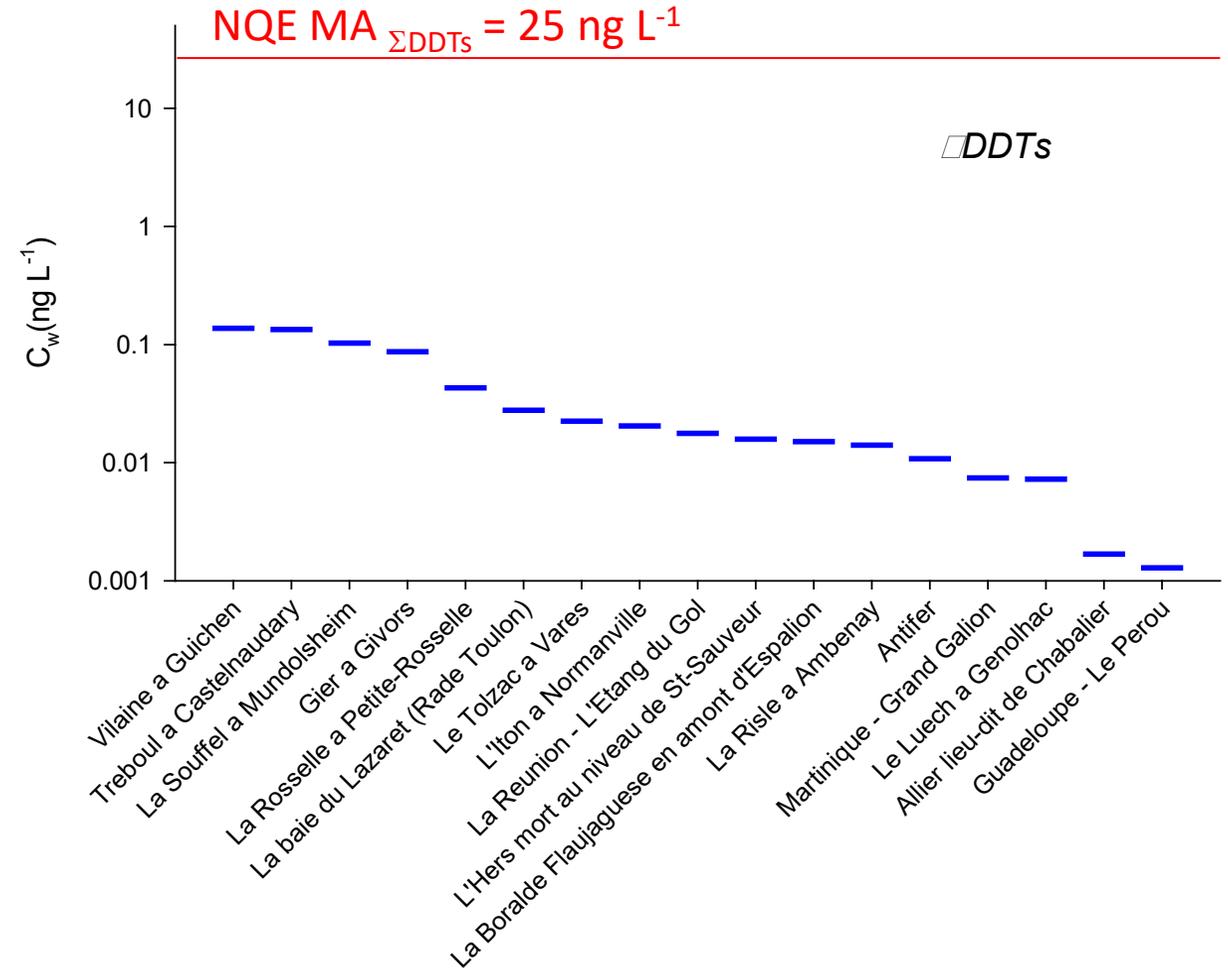
Concentrations dissoutes en HCB selon les sites

- Niveaux de contamination relativement constants
- Concentrations les plus basses: Grand Galion, Le Pérou et L'Étang du Gol (= stations DROM)
- Généralement un facteur de 100-1000 en dessous du NQE-MA



Concentrations dissoutes en DDT selon les sites

- Calcul de la somme des DDTs (*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *o,p'*-DDT et *p,p'*-DDT)
- Les DDTs non détectés dans les échantillons ponctuels (LQ = 2 ng L⁻¹)
- La somme des concentrations des DDTs inférieure au NQE-MA _{Eaux douces} sur tous les sites



Concentrations dissoutes en TBT selon les sites

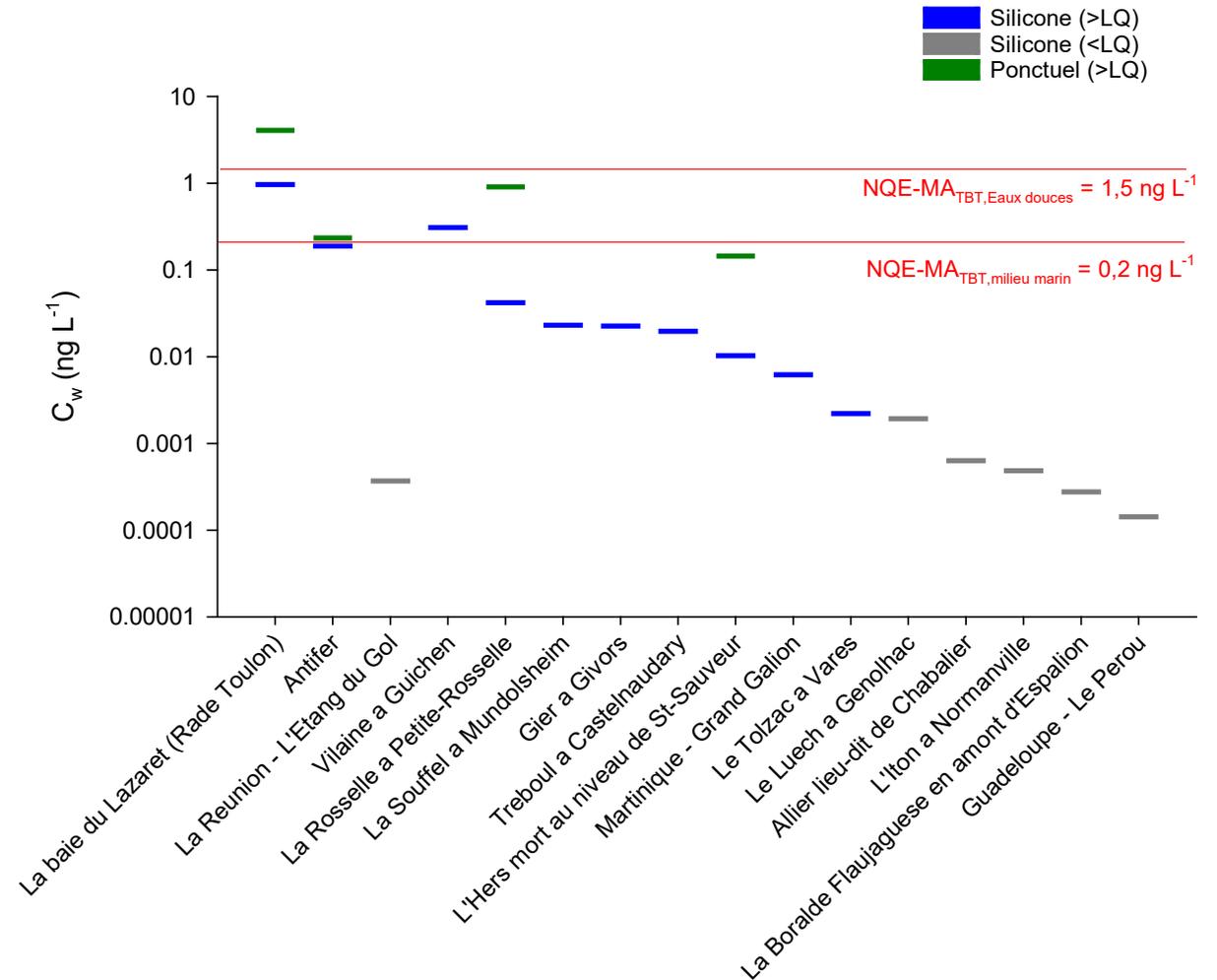
Gain très important sur LQ par les EIP :

- LQs EIP < 0.015-2 pg L⁻¹
- TBT <LQ dans le Luech, l'Allier, l'Iton, l'étang du Gol, la Boralde et le Pérou

$$LQ_{\text{ponctuel}} = 0.24 \text{ ng L}^{-1}$$

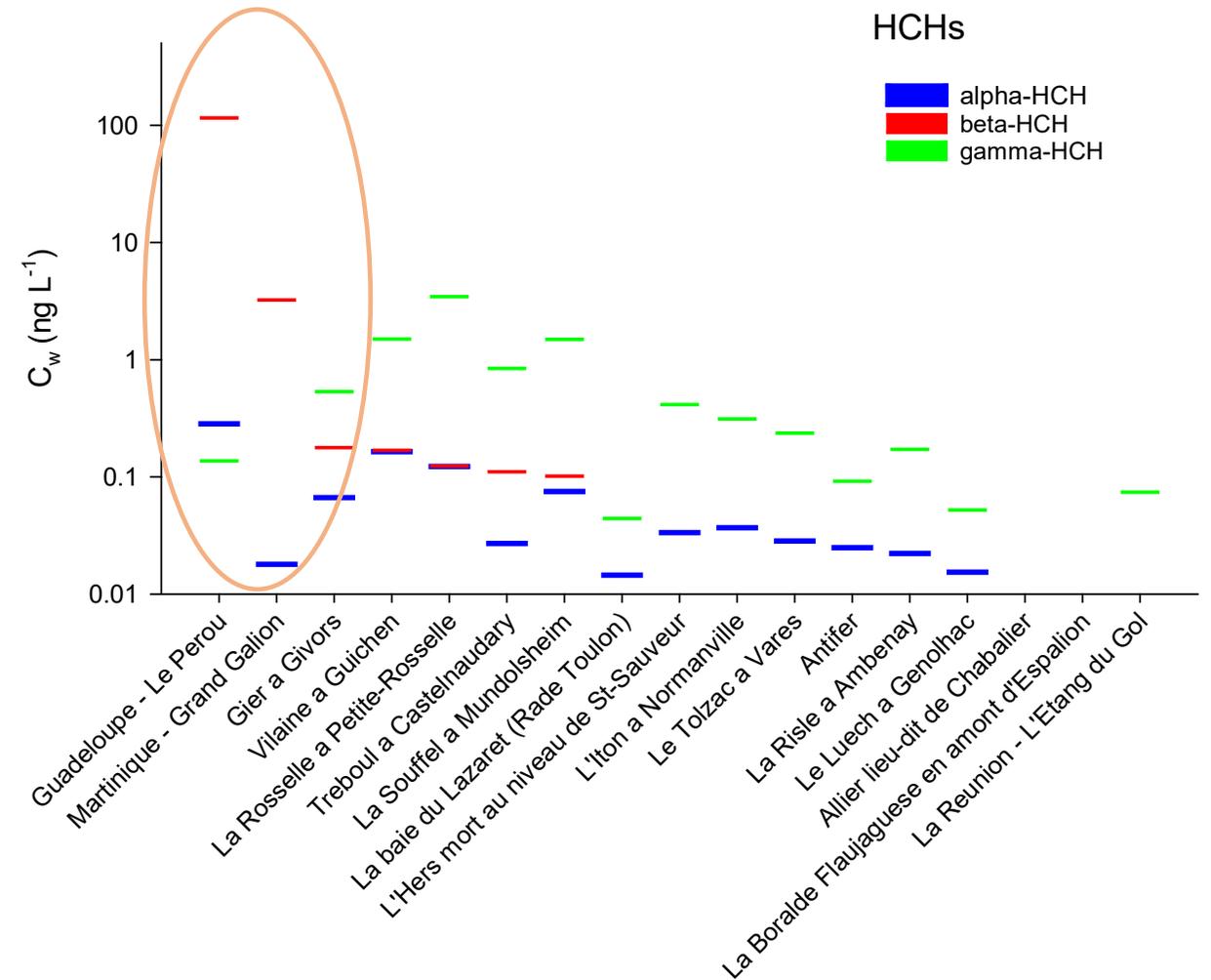
Concentrations de TBT > NQE-MA_{marin} dans la Baie du Lazaret et Antifer

Aucun dépassement NQE-MA_{eau douce}



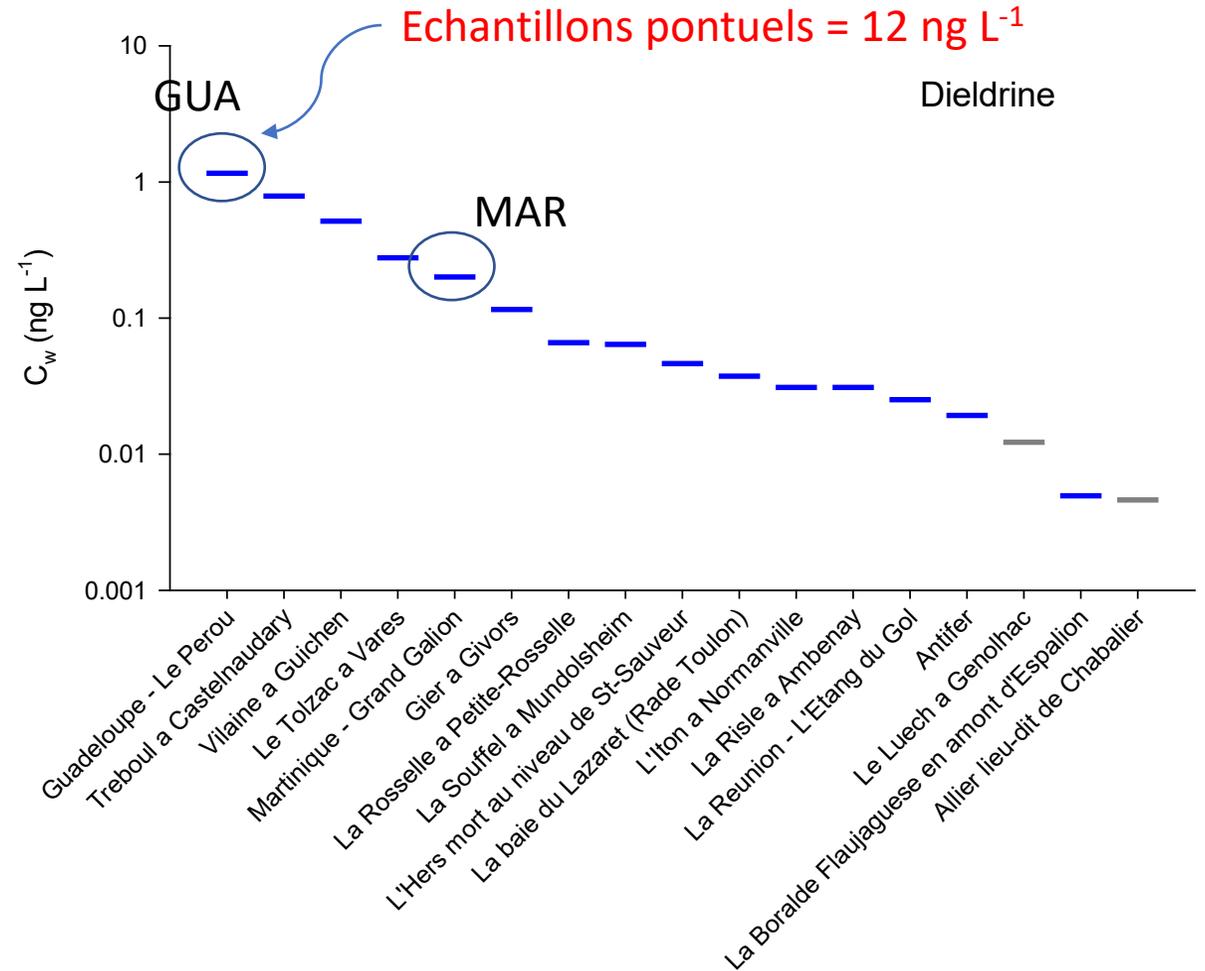
Concentrations dissoutes en HCH selon les sites

- Substances non utilisées – résidus présents dans le milieu aquatique donnant lieu à des proportions relatives similaires des isomères
- Proportions différentes des isomères de l'hexachlorocyclohexane sur les sites en Guadeloupe et Martinique
- Fortes concentrations du β -HCH (100 ng L⁻¹ sur Pérou Père)



Concentrations dissoutes en dieldrine selon les sites

- Concentration de dieldrine la plus forte sur le site de Pérou Père en Guadeloupe ($\sim 1 \text{ ng L}^{-1}$)
- C_w de dieldrine de 0.2 ng L^{-1} pour Grand Gallion
- Limite de quantification échantillons ponctuels 2 ng L^{-1}



Faisabilité *in situ*

- Excellent taux de récupération des outils lors des campagnes
- Facilité de transport et stockage

Limites de quantification

- Gain important sur la LQ
- Limites de quantification généralement de 100 à 1000 fois inférieures aux NQE_{eaux}

Tendance spatiale – échantillonnage intégratif

- Représentativité temporelle de l'outil membrane silicone
- Comparaison avec les NQE plus robuste
- Capacité de classement des sites suivant leurs niveaux de contamination

Fiabilité de la mesure

- Blanc terrain généralement non contaminé ou non problématique
- Importantes quantités de contaminants accumulées

Des besoins métrologiques

- Mesure de coefficients de partage silicone-eau pour certaines substances

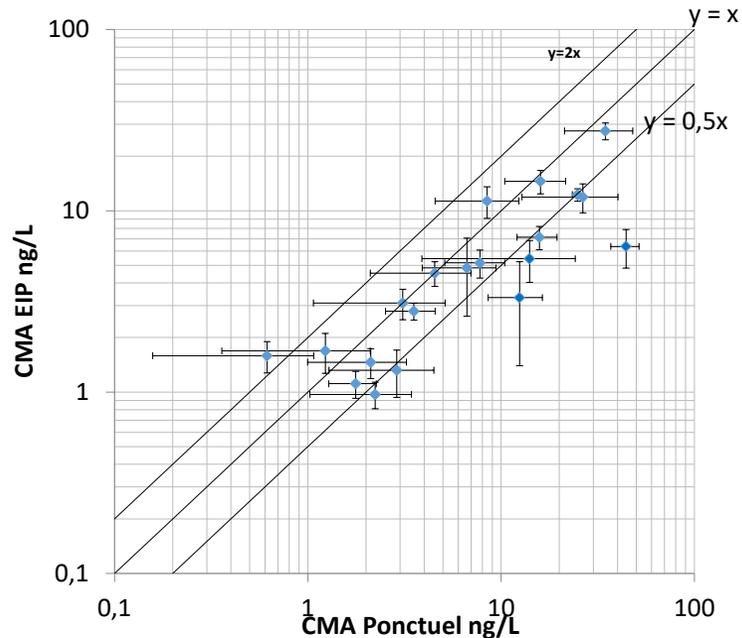
Apport des EIP à la caractérisation de l'état chimique

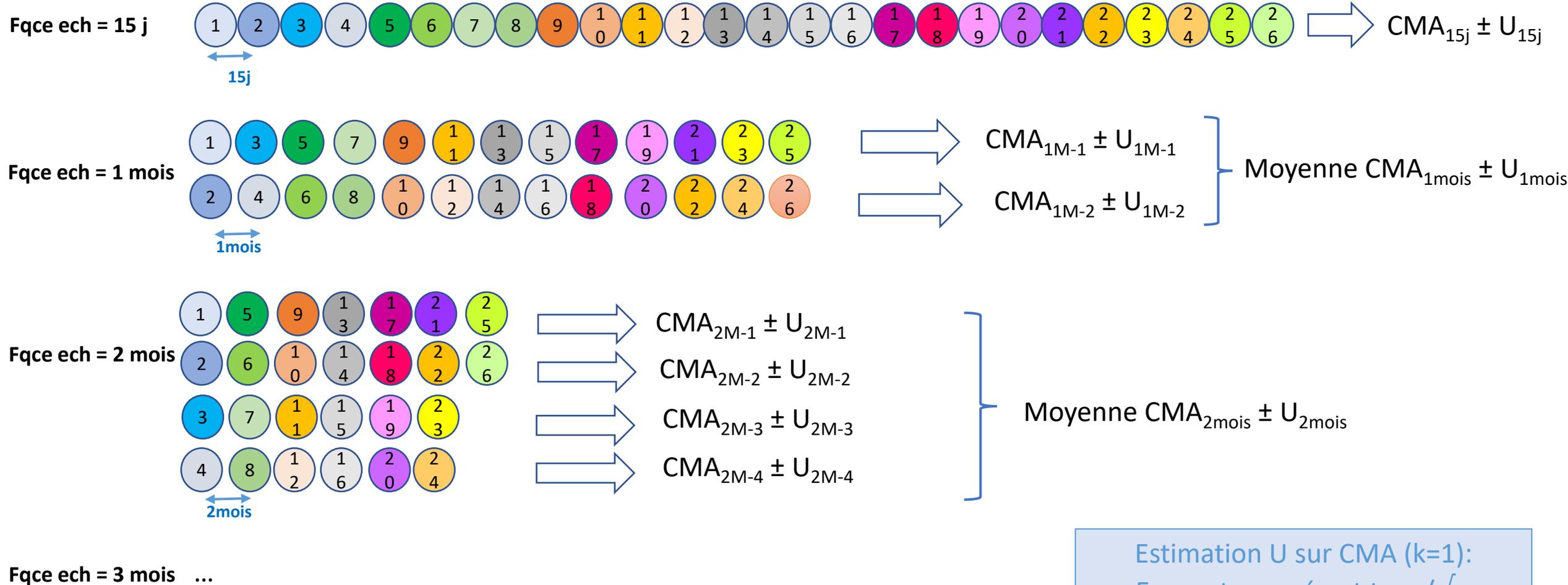
Sur chacun des sites de l'étude temporelle et pour chacune des approches «ponctuel» et «EIP» :

- ❑ Estimer des concentrations moyennes annuelles (CMA) selon :
 - Fréquence d'échantillonnage: 15 jours, 1 mois, 2 mois, 3 mois
 - Choix de substitution des valeurs <LQ : LQ/2, 0 ET LQ
- ❑ Estimer les incertitudes absolues (U) et relatives (U%) sur ces CMA

} Comparer

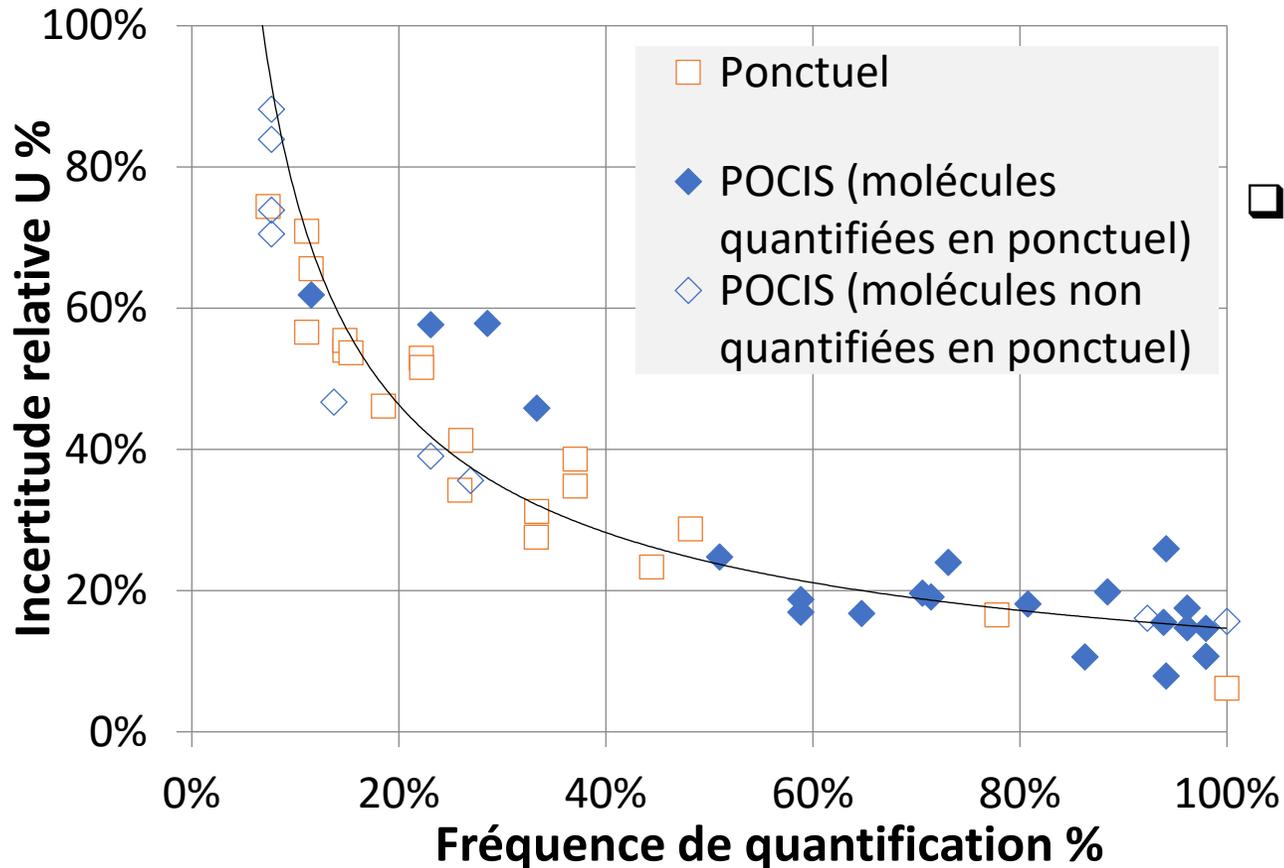
CMA: Confrontation Ponctuel vs. EIP





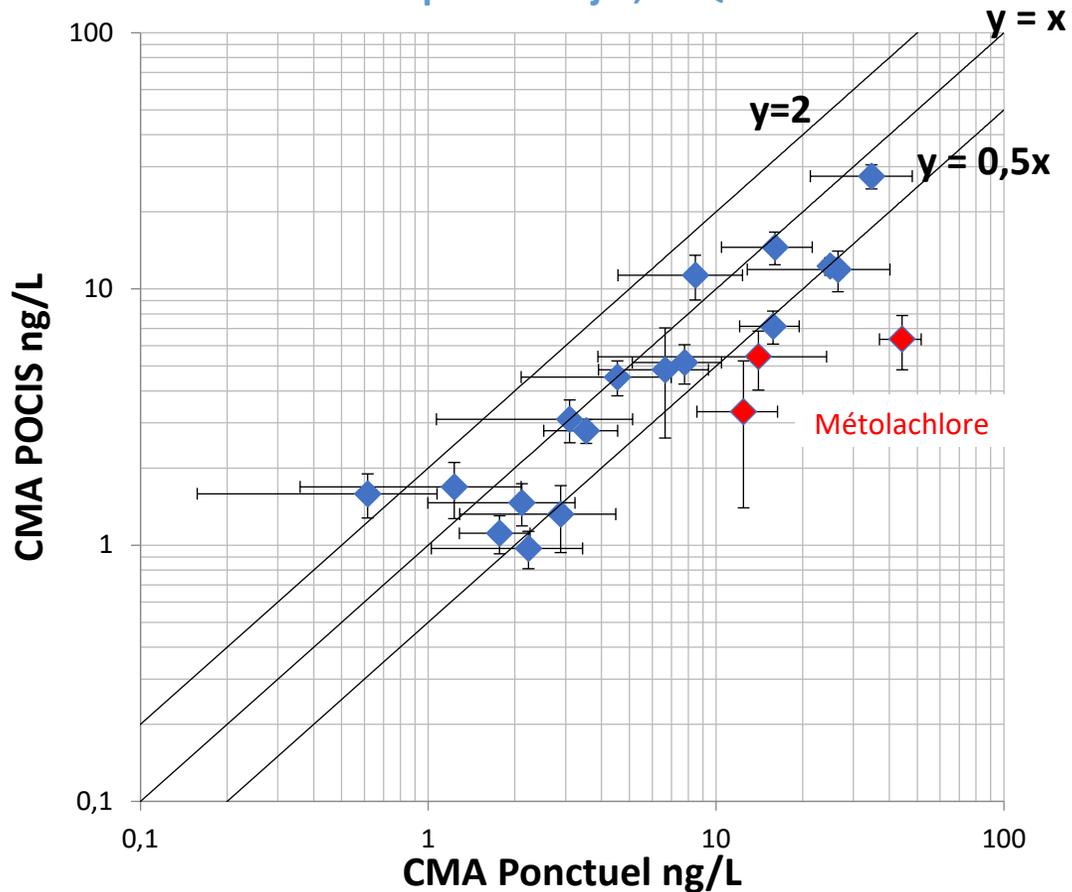
Estimation U sur CMA (k=1):
Erreur-type = écart type/ \sqrt{n}

Incertitude relative sur la CMA (pesticides, fréquence de prélèvement 15 jrs, tous sites confondus)



□ Pour les paramètres ayant été quantifiés en ponctuel, U% se situe typiquement dans une gamme allant de 20 à 70% alors qu'elle est de l'ordre de 10-25% avec POCIS

Pesticides, 3 sites de l'étude temporelle, CMA à Fréquence 15jrs; <LQ=0



- ❑ Une corrélation positive entre POCIS et Ponctuel sur une gamme allant du ng/L jusqu'à plusieurs dizaines de ng/L, avec plus de 80% des CMA POCIS situées entre 0,5 et 1 fois la valeur des CMA ponctuel.
- ❑ Le métolachlore est légèrement en dehors des limites prédéfinies, vraisemblablement en raison de plusieurs pics de contamination mesurés par les échantillons ponctuels et lissés par le POCIS.

Estimation des Concentrations Moyennes Annuelles à l'aide des EIP:

- De part le principe, plus cohérente avec l'idée de moyenne annuelle
- Caractère intégratif (↘ LQ): diminution de l'impact de substitution des valeurs <LQ par rapport au ponctuel notamment pour les micropolluants organiques
- Des incertitudes relatives sur la CMA généralement équivalentes ou inférieures à celles obtenues par le ponctuel
- CMA moins impactées par la fréquence d'échantillonnage par rapport au ponctuel
- Particulièrement vérifié pour des systèmes/paramètres avec des dynamiques de contamination importante et micropolluants organiques

 **EIP : outils pour améliorer le niveau de confiance dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau notamment pour les micropolluants organiques**



<https://professionnels.ofb.fr/fr/home>



Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques

INRAE : B. Mathon, A. Dabrin, N. Mazzella, M. Ferreol, L. Dherret, A. Yari, L. Richard, A. Moreira, M. Eon, B. Delest, C. Miège
IFREMER : I. Allan, J-L. Gonzalez, C. Tixier, E. Noel-Chery
BRGM : A. Togola, J-P. Ghestem, M. El Mossaoui
LNE : S. Lardy-Fontan, E. Alasonati
OFB : P-F Staub

Juin 2020 – rapport final

Avec la participation F. Botta, INERIS et les agences de l'eau (pour la sélection des sites)

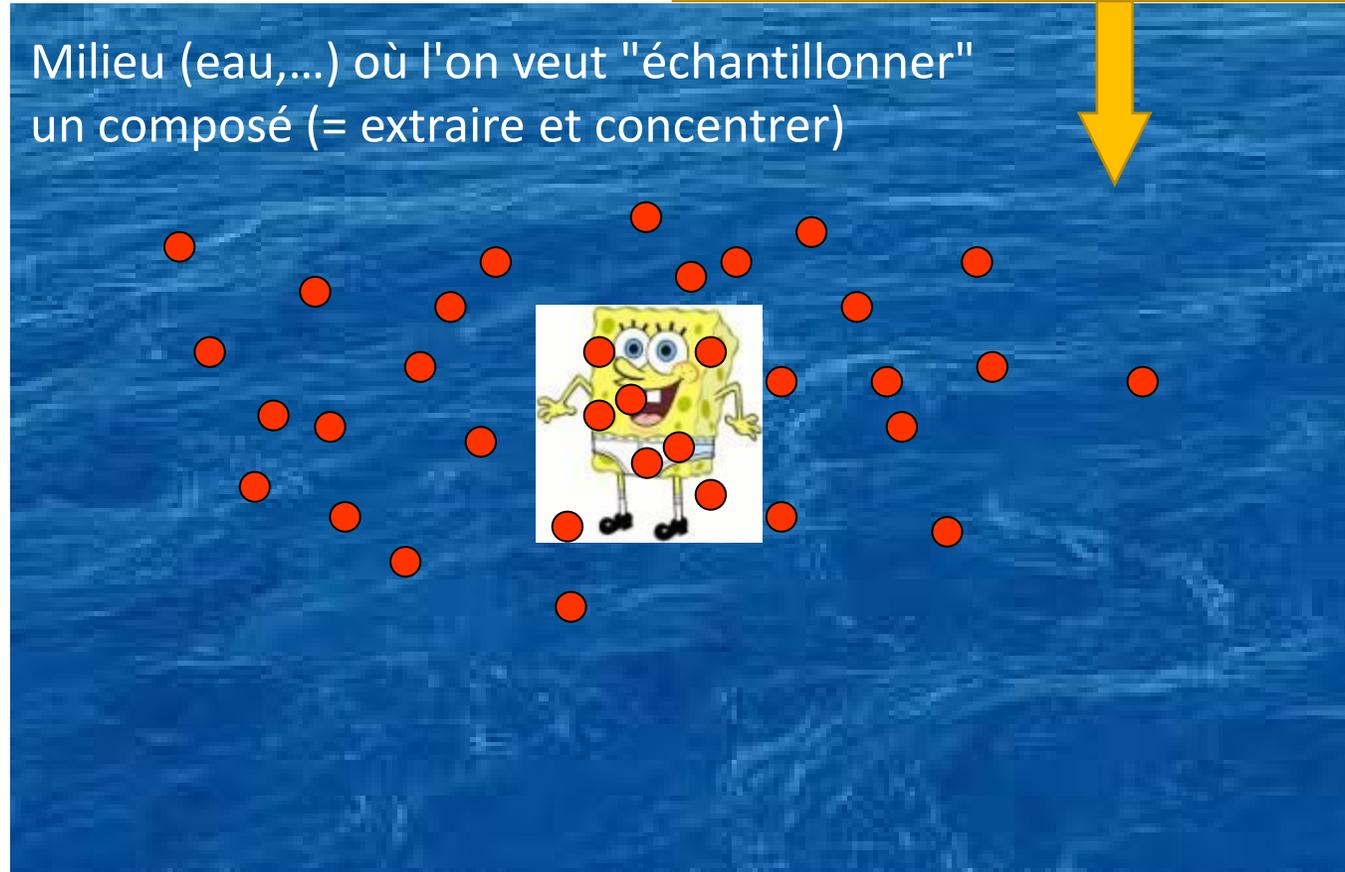


Les grands principes théoriques de l'échantillonnage intégratif passif

"un énorme pouvoir de concentration..."

Phase (liquide ou solide) pour laquelle le composé que l'on veut échantillonner a beaucoup d'affinité

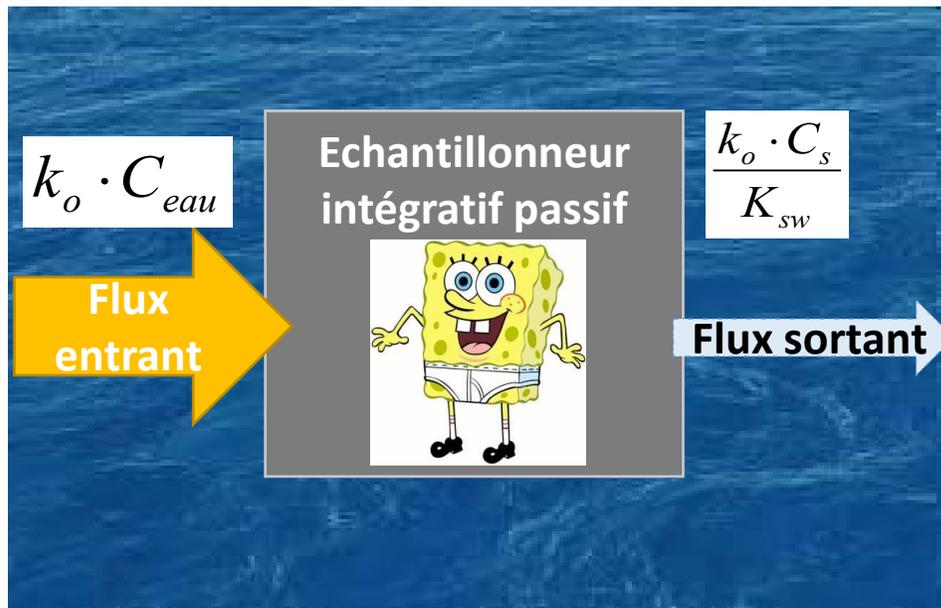
Milieu (eau,...) où l'on veut "échantillonner" un composé (= extraire et concentrer)



"un énorme pouvoir de concentration..."

$$K_{sw} = \frac{C_s}{C_{eau}}$$

- Constante de distribution échantillonneur passif-eau
- Plus elle est élevée, plus l'affinité (et donc pouvoir de concentration) sera élevée



$$J \cdot A = k_o \cdot A \cdot \left(C_w - \frac{N_s}{M_s \cdot K_{sw}} \right)$$

R_s

J flux ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$)

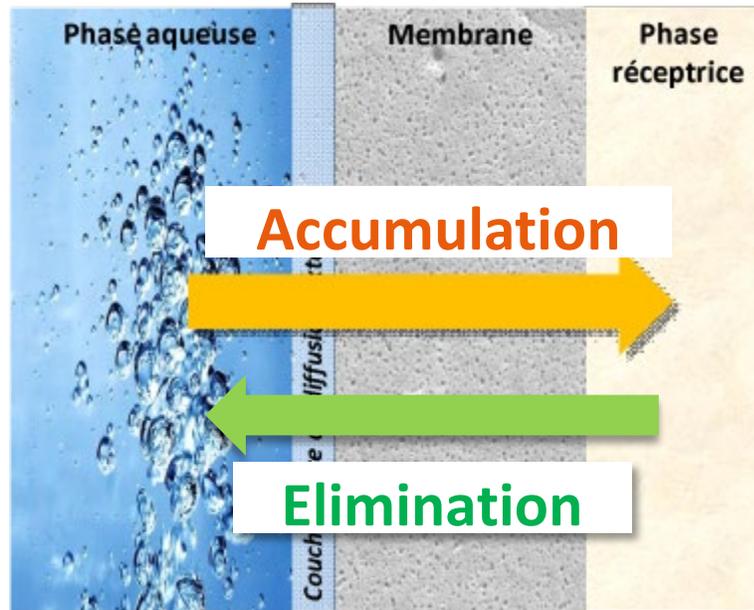
k_o transfert de masse global ($\text{cm} \cdot \text{j}^{-1}$)

A surface d'échange (cm^2)

R_s représente le volume d'eau extrait par l'EIP par unité de temps ($\text{L} \cdot \text{j}^{-1}$)

Qu'est-ce qu'un échantillonneur intégratif passif (EIP)

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



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

➤ Application la plus simple "qualitative":

↳ Identifier la présence ou pas (pour une LD/LQ donnée) d'une substance \approx screening



Absence d'une substance dans un EIP ne veut pas nécessairement dire que la substance n'est pas présente dans le milieu

↳ **nécessite de connaître l'affinité substance / EIP**

➤ Application simple "semi-quantitative"

↪ "classer" des milieux du plus au moins "contaminé"

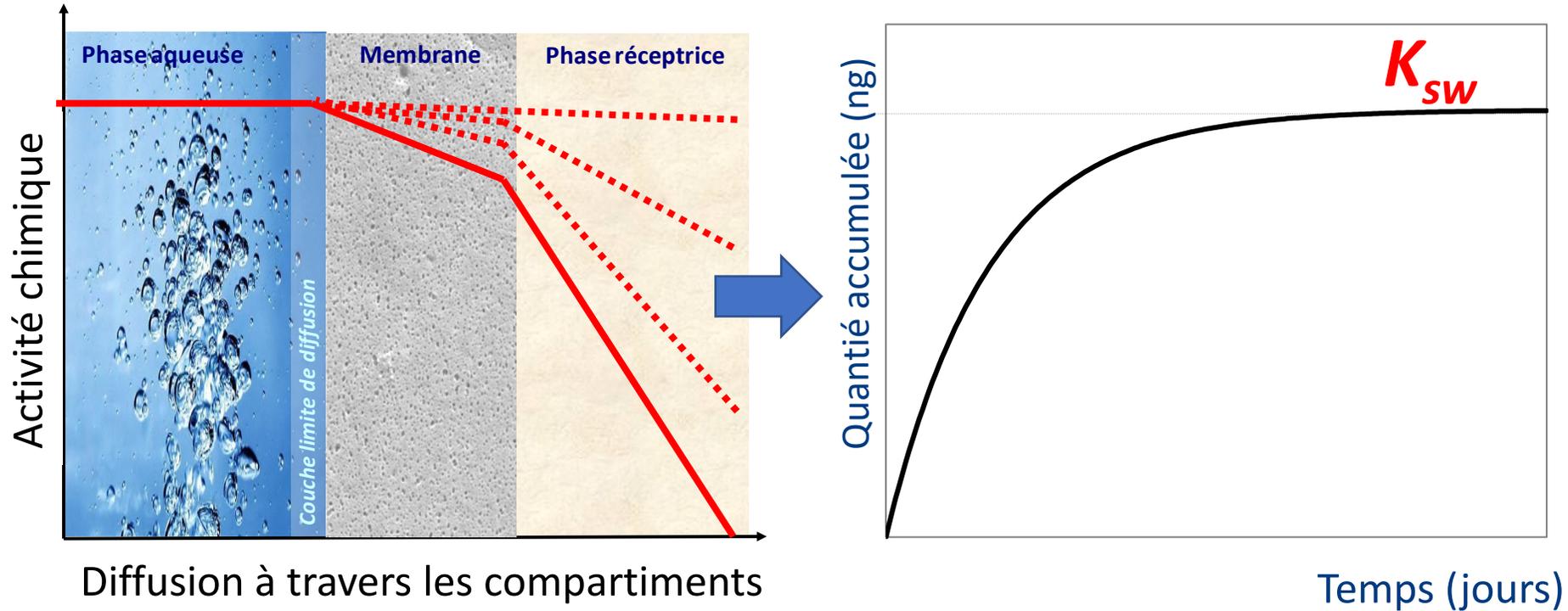


Nécessite une bonne connaissance des milieux et des conditions de mise en œuvre EIP comparables

- **Application la plus complexe “quantitative” :**
 - ↳ estimer des concentrations dans des milieux différents



Grande variété d'échantillonneurs (contaminants, principe, mise en œuvre)

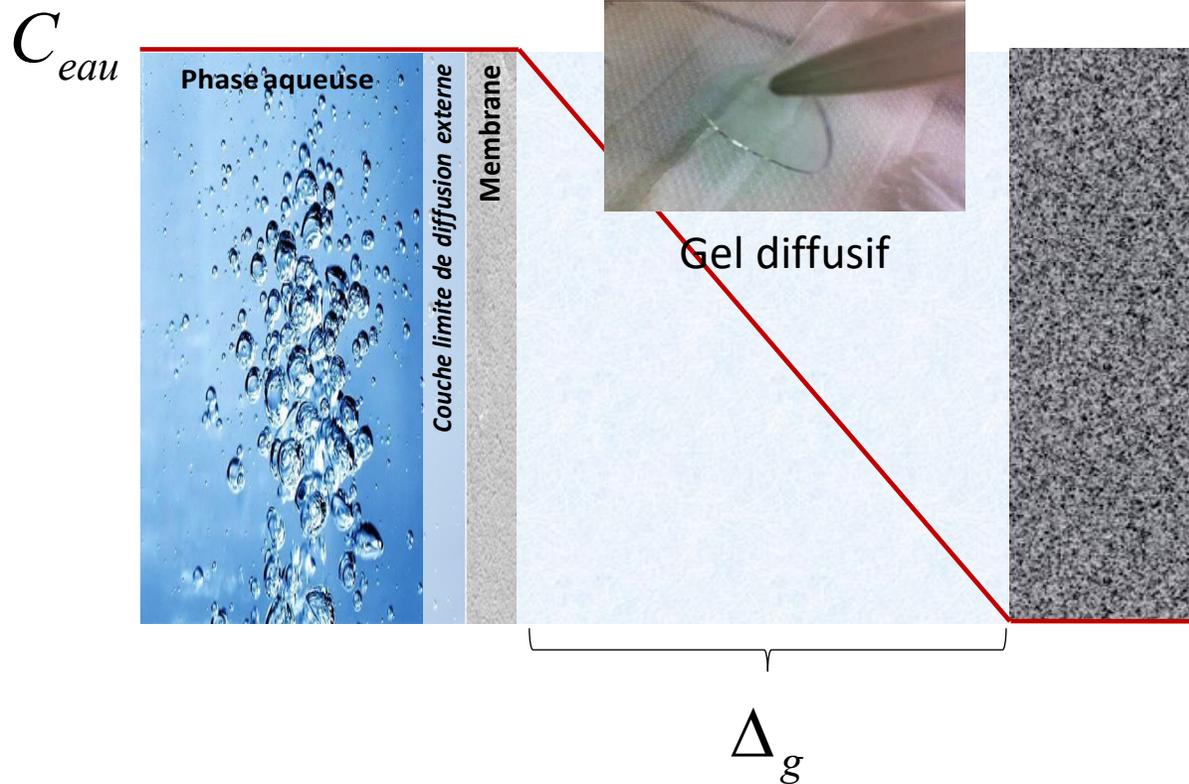


- Le “moteur” du transfert du milieu environnemental vers le milieu récepteur est la différence d’activité chimique des substances entre les deux compartiments
- Cela se traduit par une cinétique avec l’atteinte progressive d’un équilibre K_{sw}

Les principaux EIP

DGT®

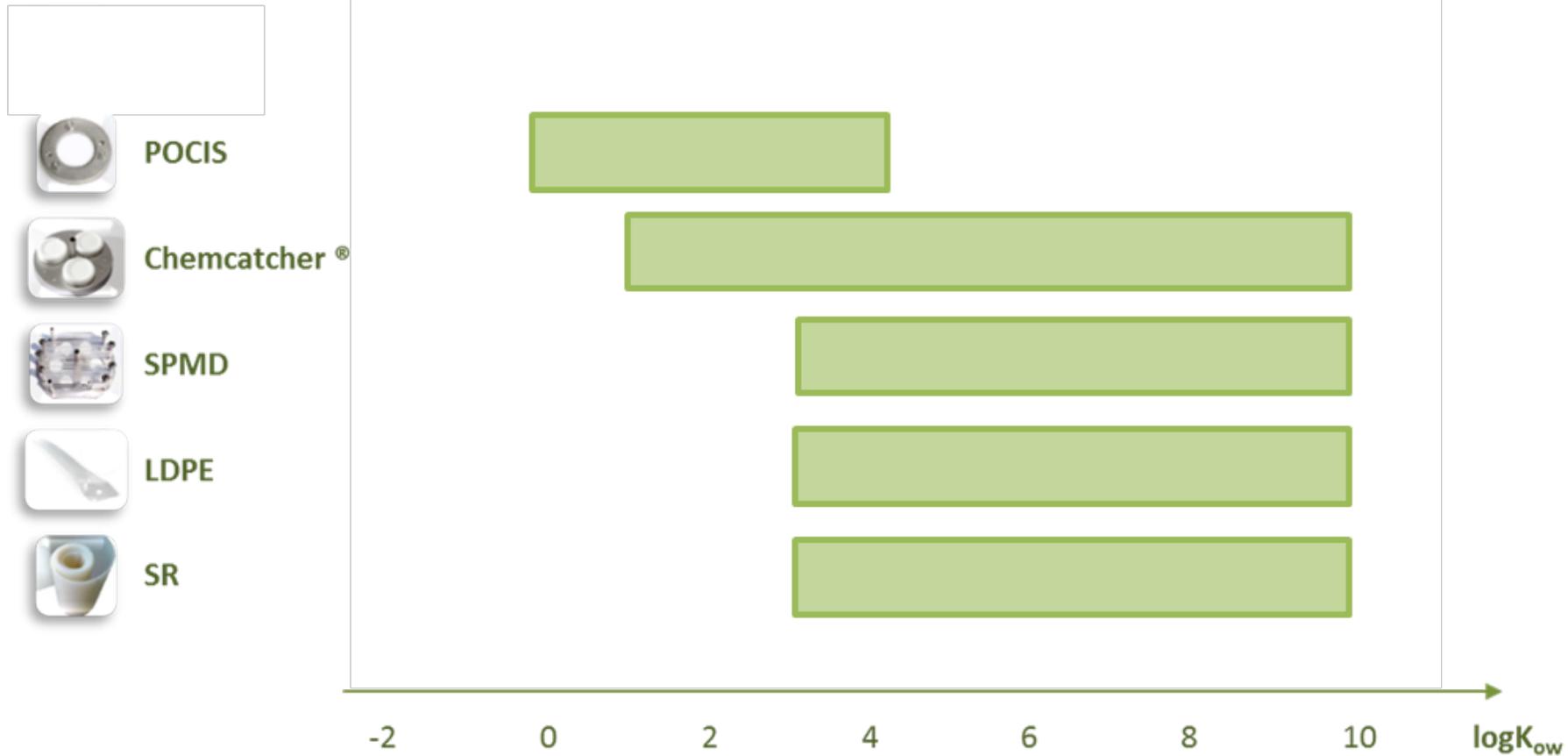
Diffusive gradients in thin films



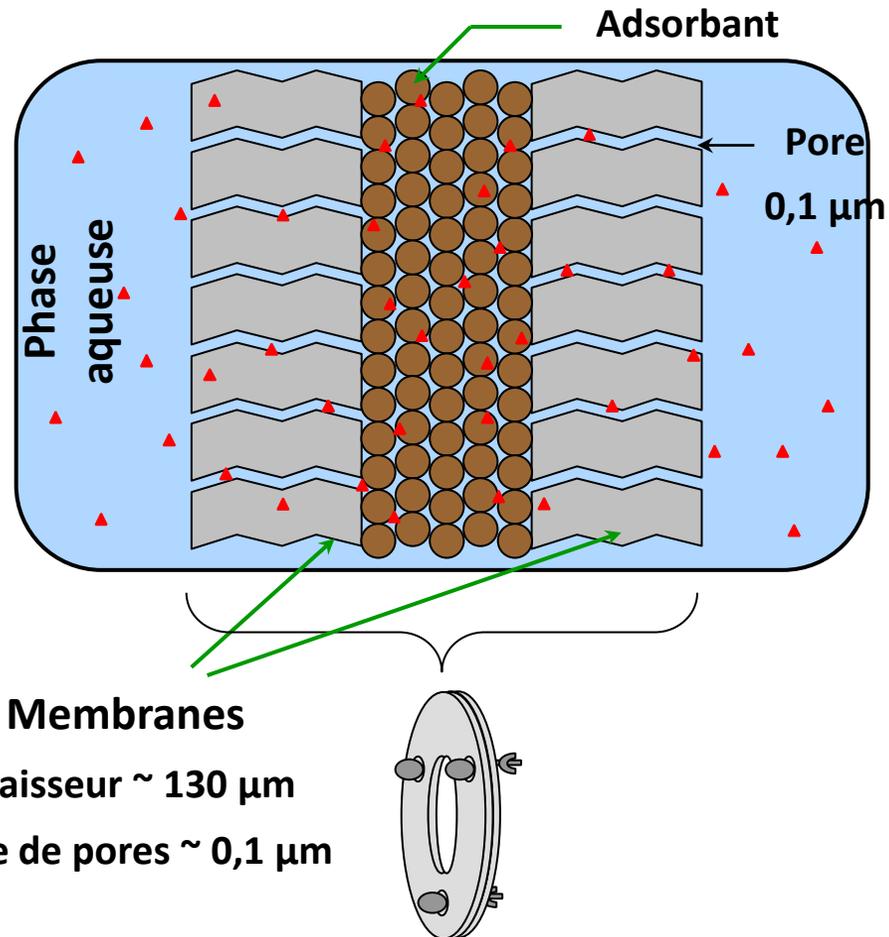
$$C_{eau} = \frac{N_{s(t)} \cdot \Delta_g}{D_g \cdot A \cdot t}$$

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

Domaines d'application et classes de substances



Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)



- Développé par US Geological Survey
- Utilisés dans les programmes de surveillance par US E.P.A et en Europe (GB,...)

Alvarez et al., ETC (2004)

Semi-permable membrane device (SPMD) :

Systeme biphasique

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



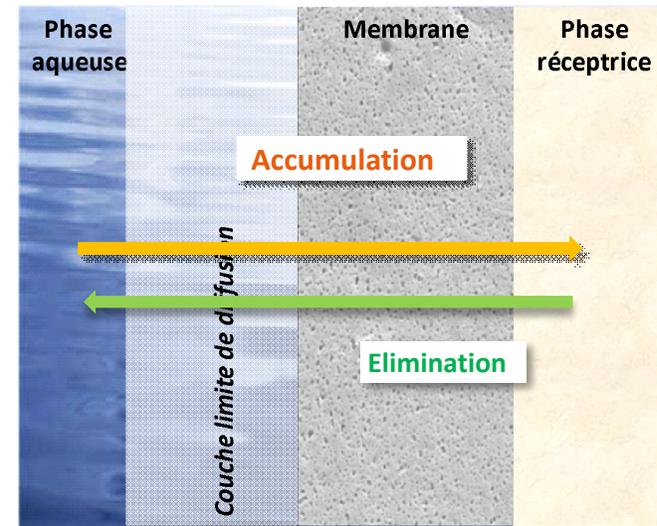
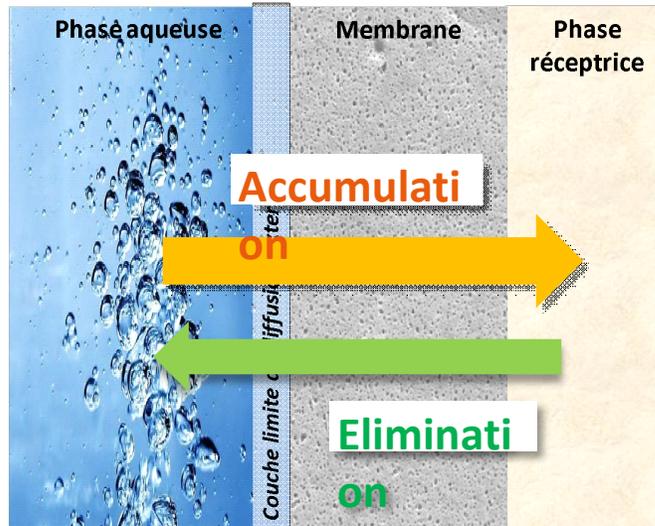
Développement de systèmes monophasiques

Type membrane polyéthylène ou silicone

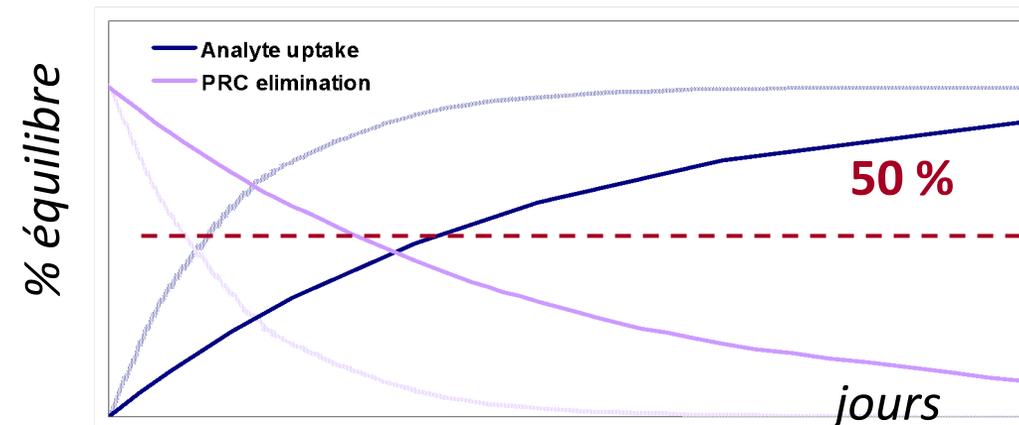
- ✓ Facilité de manipulation, de préparation
- ✓ Modèles cinétiques plus simples et plus robustes
- ✓ Non commercialement disponible mais le plus utilisé/étudié par les équipes de recherche en Europe



APPROCHE PRC : PERFORMANCE REFERENCE COMPOUND



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



POCIS

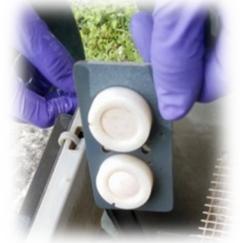
$$0 \leq \log Kow \leq 4$$



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

...

DGT



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

Membrane silicone

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

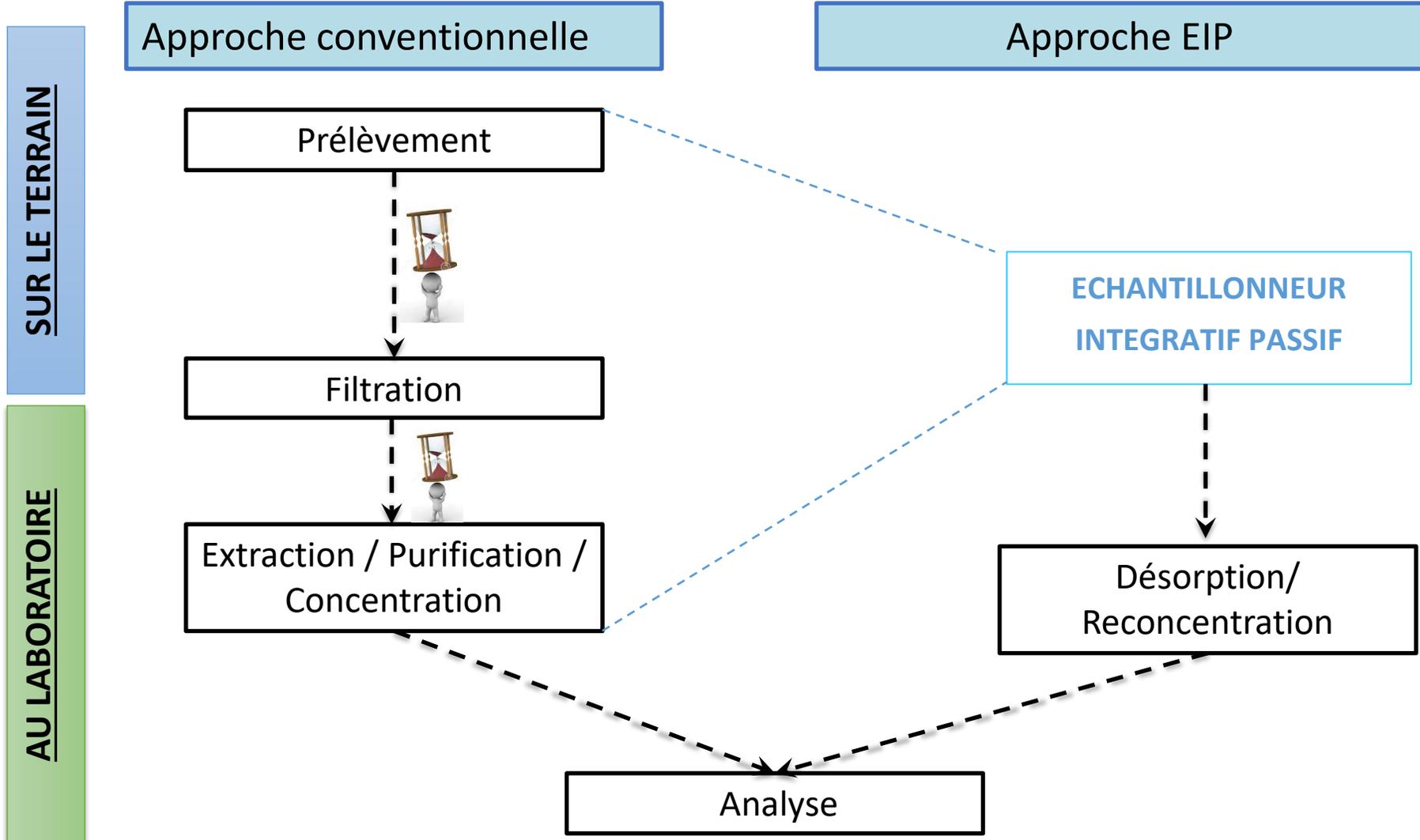


- > **Pesticides organophosphorés, organochlorés** (*chlorfenvinphos, DDT, endosulfan, heptachlore, ...*)
- > **Organométalliques** (*composés du tributylétain*)
- > **HAPs** (*anthracène, fluoranthène, naphthalène, ...*)
- > **PCBs** (*polychlorobiphényle 101, 118, 138, ...*)

...

La chaîne de mesure EIP

Approche conventionnelle vs EIP pour la mesure de la contamination chimique



SUR LE TERRAIN

AU LABORATOIRE

Approche conventionnelle

Approche EIP

Prélèvement



Filtration



Extraction / Purification / Concentration

ECHANTILLONNEUR INTEGRATIF PASSIF

Désorption / Reconcentration

Analyse

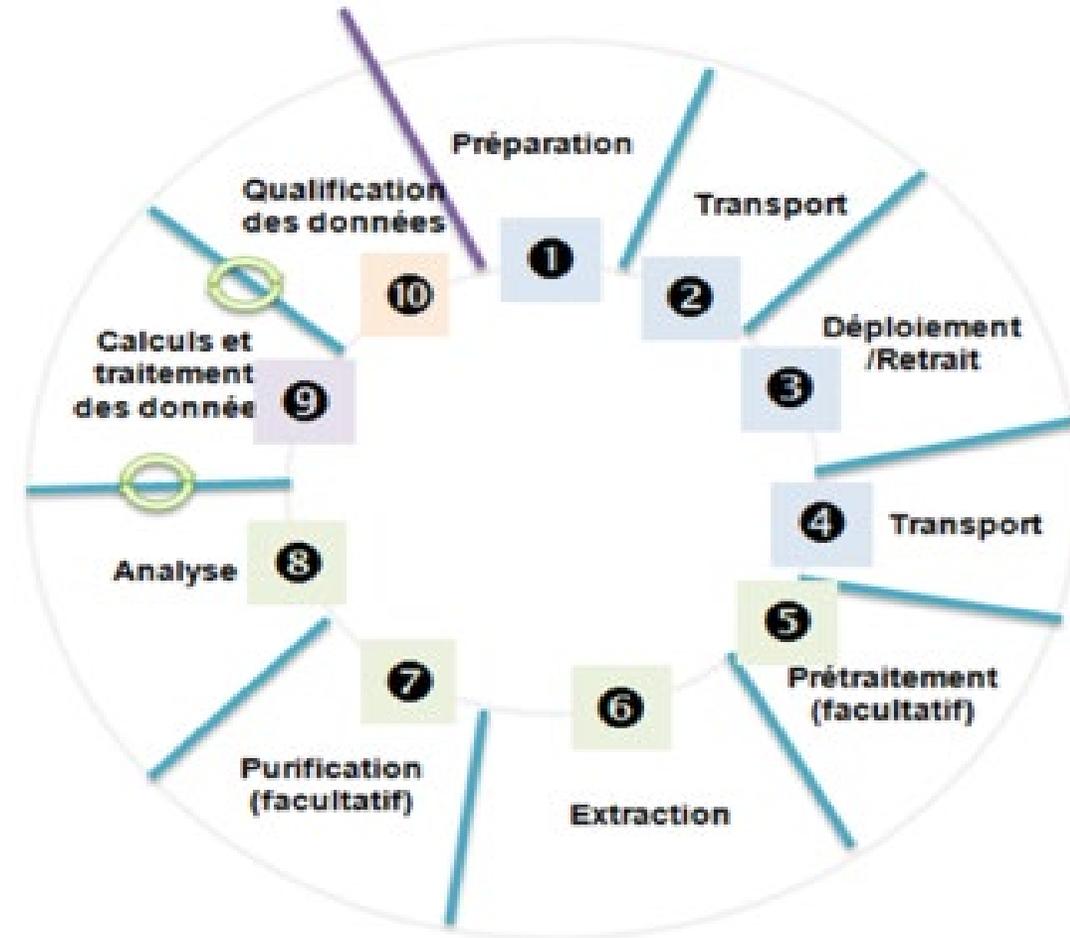
➤ Organisation légèrement différente des mesures par échantillonnage ponctuel

- ✓ Le résultat nécessite des données issues :
- ✓ Du laboratoire : quantité dans l'outil
- ✓ Du terrain : période d'exposition, température, ...

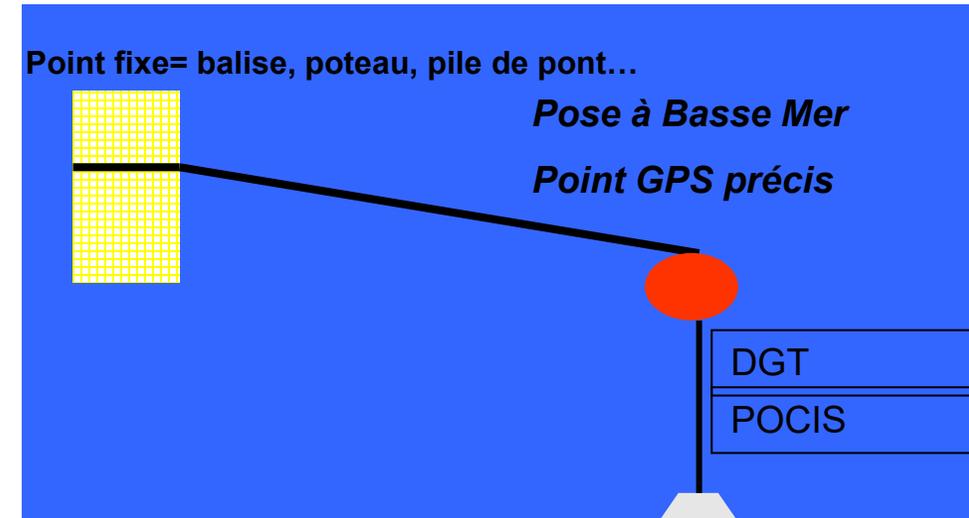
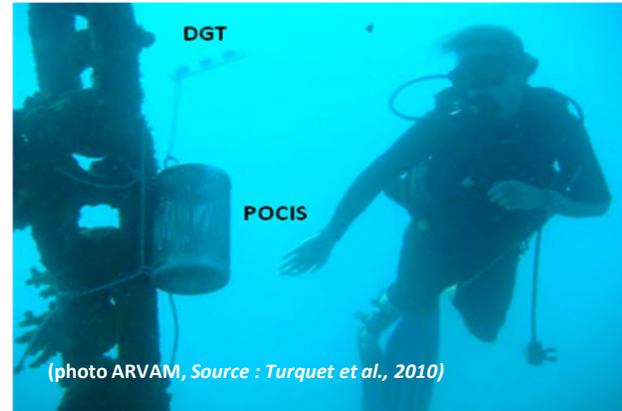
➤ Nécessité d'une coordination, communication, renforcée entre les différents acteurs

- ✓ Notamment dans une période de démarrage de ce type de surveillance

➤ Proche dans l'organisation de chaînes de mesure pour la surveillance de l'air



Quelques illustrations de déploiement en milieu marin



Eaux de surface



© Irstea

© Irstea

© Irstea

Eaux souterraines

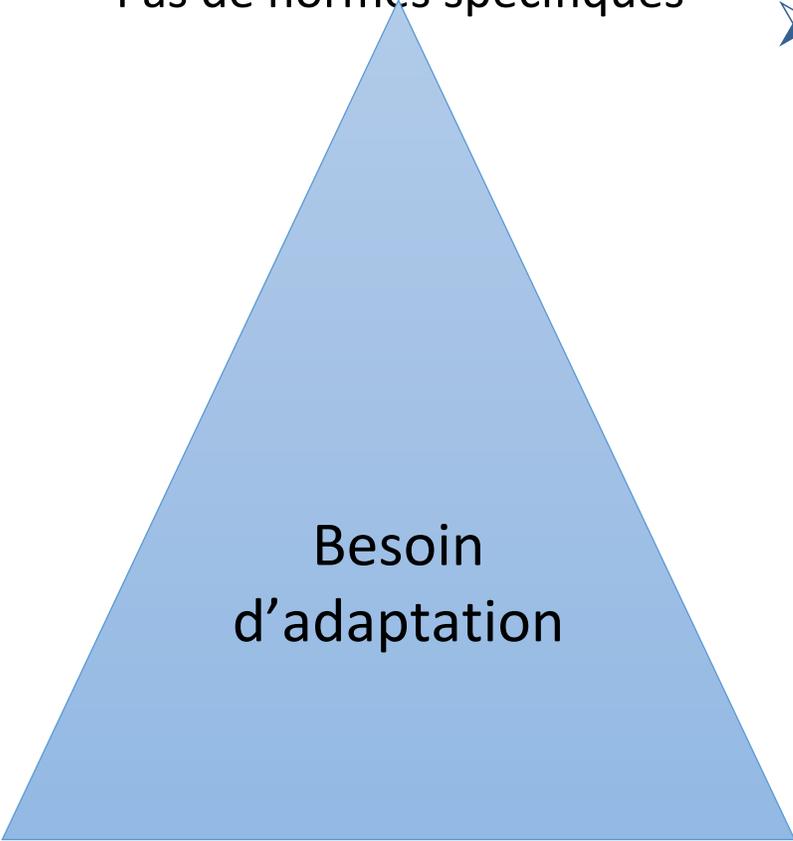


© BRGM

© BRGM

© BRGM

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



Besoin
d'adaptation

➤ POCIS

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

➤ DGT

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

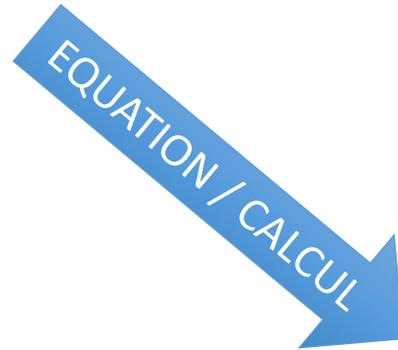
➤ Membranes

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

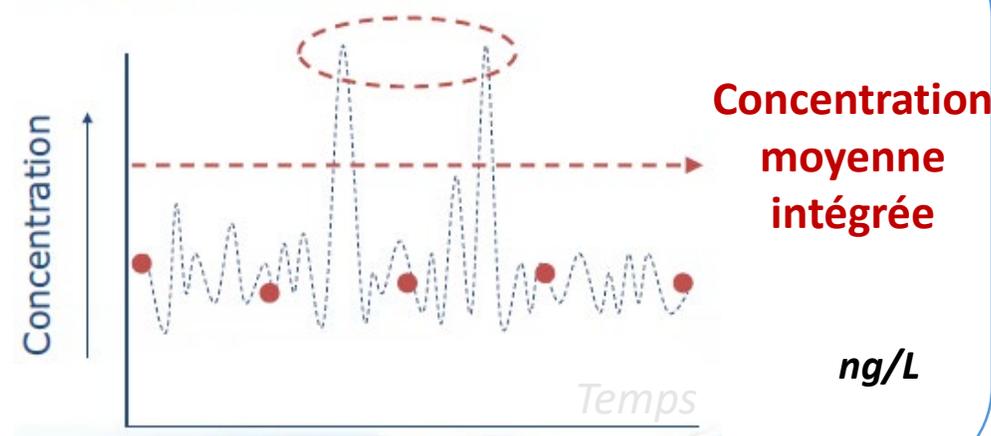
Mesure EIP



Quantité/ EIP



Concentration estimée



➤ Pré-requis

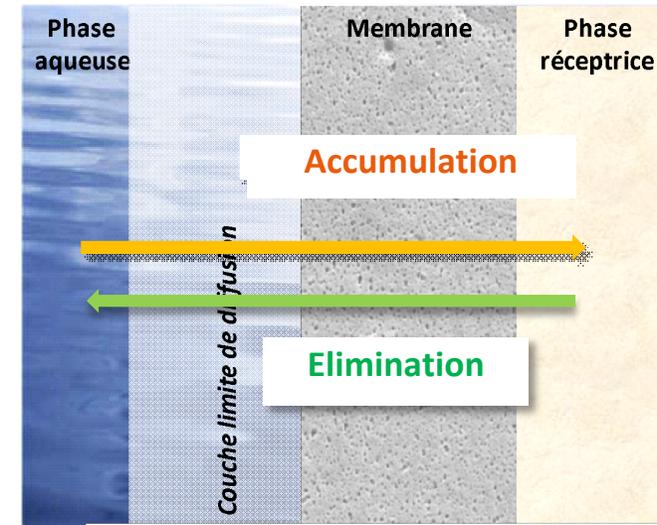
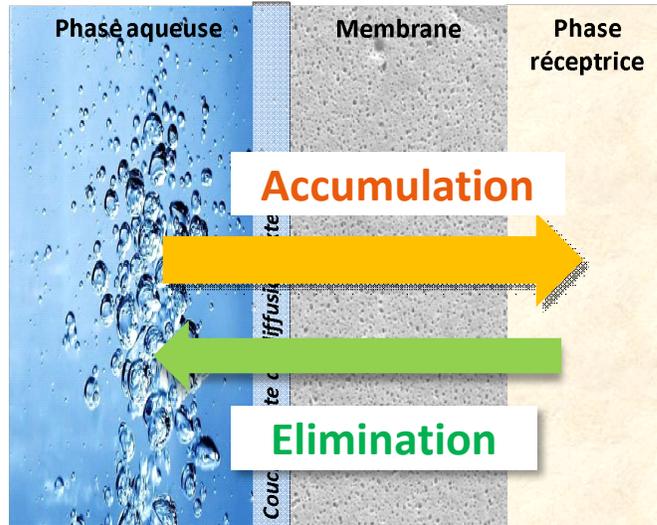
- Suppose accumulation intégrative de la substance sur la durée de déploiement
- Dans ces conditions, **le volume d'eau « échantillonné » pour une substance donnée par unité de temps est indépendant de la concentration de cette même substance dans l'eau.**

➤ Etalonnage:

- Spécifique à l'outil et à la molécule
- Méthodes d'obtention variables selon les outils
- Impacté par des variables environnementales telles que la température de l'eau et les conditions hydrodynamiques.

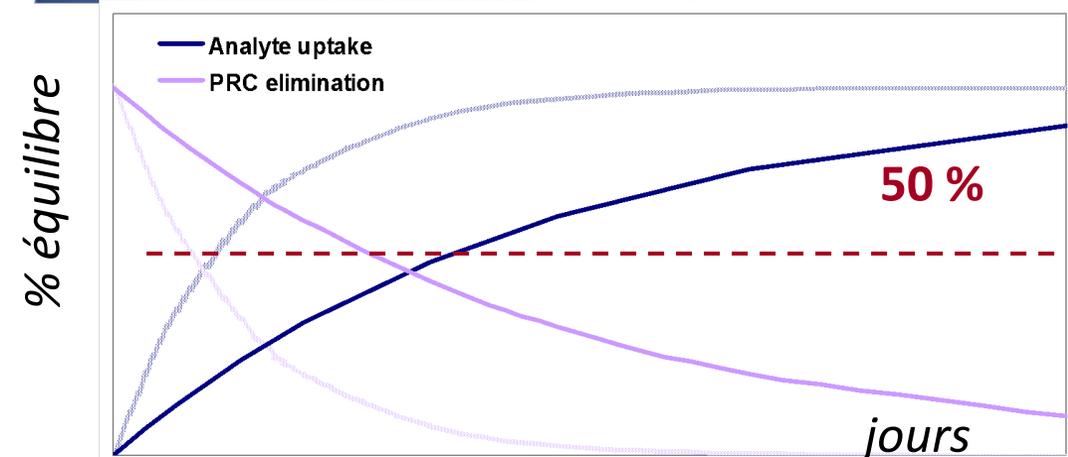
➤ Certains outils peuvent utiliser des composés de référence et de performance (PRCs) pour prendre en compte les fluctuations des conditions environnementales

Approche PRC : Performance Reference Compound



➤ PRC ≈ étalons internes de la phase d'échantillonnage, absents du milieu et "analogues" aux composés accumulés

⇒ Le taux d'élimination va permettre de recalculer R_s *in situ*



➤ **Pour les éléments métalliques / DGT :**

Disponibles sur le site du fournisseur : <http://www.dgtresearch.com/diffusion-coefficients/>

➤ **Pour les micropolluants organiques / SPMD :**

Disponibles sur le site de l'USGS pour un nombre fini de substances: template de calculs automatique

<https://www.cerc.usgs.gov/.../SPMD Water Conc Estimator v5-1>

➤ **Pour les micropolluants organiques / Membranes :**

Disponibles dans des publications scientifiques

➤ **Pour les micropolluants organiques / POCIS :**

Disponibles dans des publications scientifiques.

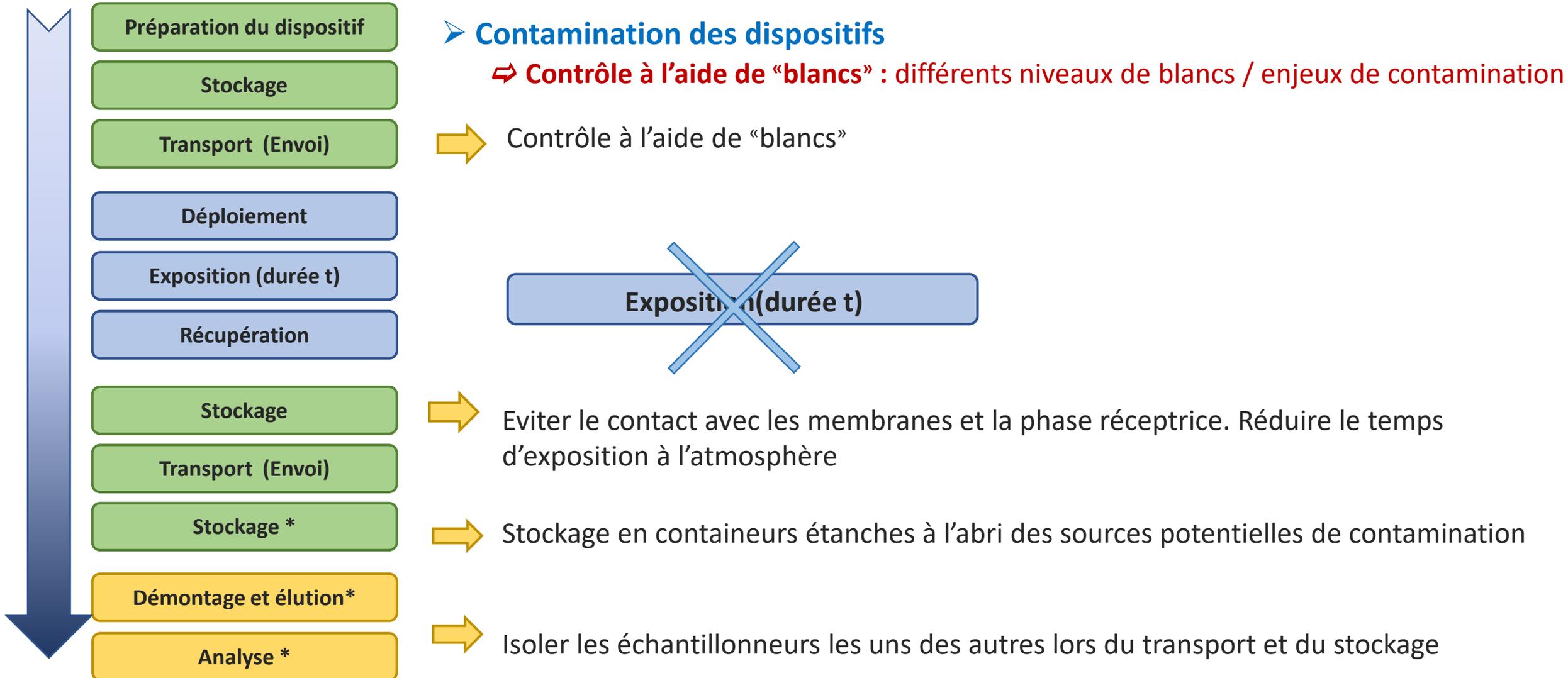
Pour une substance : 1 donnée à plusieurs dizaines de données

Pour harmoniser et faciliter les calculs, AQUAREF a construit pour les couples substances EIP évalués au travers de l'exercice RDI-RSP:

- Tableaux des constantes avec un niveau de confiance associé
- Calculateurs validés

Contrôles qualité

- AQUAREF recommande de dissocier le plan de réalisation des contrôles qualité dans la phase de première mise en œuvre de surveillance par EIP de celui qui pourra être mis en œuvre dès lors que l'assurance de la bonne maîtrise par l'ensemble des acteurs de la chaîne de mesure sera démontrée.
- Dans la phase de première mise en œuvre AQUAREF recommande de consacrer un effort particulier à la mise en œuvre de contrôles qualité sous la forme de blancs terrain et de réplicats de déploiement sur un nombre de stations de mesures représentatives des différents contextes pouvant être rencontrés.
- Si des problèmes importants sont identifiés, le pilote en interaction avec le laboratoire et le préleveur devra proposer des axes d'amélioration. Selon les résultats observés, le pilote en accord avec le demandeur pourra proposer un allègement de ce plan QC.



Les recommandations AQUAREF sont les suivantes :

- DGT et POCIS : Pas d'obligation de réaliser des blancs terrain. La réalisation de blancs terrain peut être utile dans certains cas pour les DGT et les POCIS (substances potentiellement présentes dans l'air ou pour lesquelles de contaminations peuvent être apportées par les opérateurs).
- SR : Des blancs terrain sont à réaliser régulièrement au cours de la campagne. Ils serviront de contrôle qualité globaux pour la campagne et permettront de montrer la maîtrise de l'outil. Cette recommandation spécifique aux SR est liée au fait que ces outils s'intéressent fréquemment à des substances ubiquistes, à de très faibles niveaux de concentration et parfois à des substances volatiles

➤ **Variabilité/maîtrise des processus**

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

Préparation du dispositif *

Stockage *

Transport (Envoi) *

Déploiement

Exposition (durée t)

Récupération

Stockage

Transport (Envoi)

Stockage *

Démontage et élution*

Analyse *

Répliquats systématiques : à minima double, idéalement 3

Répliquats = CQ laboratoire sur des témoins positifs

- AQUAREF ne recommande pas le déploiement systématique en répliqués pour l'ensemble des EIP.
- Pour les DGT, AQUAREF recommande l'analyse de duplicats à minima au regard des risques de contaminations forts pour certains éléments.

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

NOTE METHODOLOGIQUE

Collecte et échange des données relatives à la surveillance de milieux aquatiques via l'utilisation d'échantillonneurs intégratifs passifs (EIP)

Titre : Note Sandre – Collecte et échange des données relatives à la surveillance de milieux aquatiques via l'utilisation d'échantillonneurs intégratifs passifs
Créateur : Système d'Information sur l'Eau - Office International de l'Eau / Sandre
Contributeurs : AQUAREF
Auteur : Secrétariat technique du Sandre
Date : 20/11/2019
Type : Texte
Version : 1
Format : PDF
Identifiant :
Langue : fra
Couverture spatiale : France métropolitaine
Couverture temporelle :
Droits d'usage : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/fr>

Cette note traite de la codification, de définition et d'échanges informatisés de données conduisant à la bancarisation de l'information quantitative exprimée en quantité de substance dans l'outil (EIP)

Cette note ne traite pas de la codification, de définition et d'échanges informatisés de données conduisant à la bancarisation de l'information quantitative exprimée en concentration d'une substance dans le milieu. Ce deuxième aspect qui se rapproche des schémas préexistants devra cependant être précisé afin de garantir la traçabilité et l'exploitabilité des données bancarisées dans le futur.

Identification du support d'investigation

Codes support SANDRE des EIP-POCIS

| SANDRE | | | Spécifications | | | |
|--------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|
| Code Support | Définition | | Nature de la Phase | Nature de la Membrane | Diamètre de pores de la Membrane (µm) | Ratio surface / quantité de phase |
| 86 | POCIS-HLB | 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 Hydrophilic-Lipophilic Balance HLB (granulométrie 60 µm) et de rapport « surface de la membrane sur quantité de phase adsorbante » compris $200 \pm 15\% \text{ cm}^2/\text{g}$. | HLB (granulométrie 60µm) | PES | 0,1 | $200 \pm 15\% \text{ cm}^2/\text{g}$ |
| 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 $220\text{-}230 \text{ cm}^2/\text{g}$. | MIP-Glyphosate | PES | 0,1 | $220\text{-}230 \text{ cm}^2/\text{g}$ |
| 88 | POCIS-TRIP | Echantillonneur intégratif passif de type POCIS constitué de membranes en polyethersulfone PES de diamètre de pore 0,1µm, d'une phase adsorbante composée d'un mélange de 3 phases : Isolute ENV +, polystyrène divinylbenzène et Ambersorb 1500 carbone dispersé sur Biobeads S-X3 (80/20 en poids) et de rapport « surface de la membrane sur quantité de phase adsorbante » compris entre $220\text{-}230 \text{ cm}^2/\text{g}$ | Isolute ENV +, polystyrène divinylbenzène et Ambersorb 1500 carbone dispersé sur Biobeads S-X3 (80/20 en poids) | PES | 0,1 | $220\text{-}230 \text{ cm}^2/\text{g}$ |

Identification du support d'investigation

Codes support SANDRE des EIP-DGT

| SANDRE | | Spécifications | | | | |
|--------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------|-------------------------|----------------------|
| Code Support | Définition | Nature et épaisseur du gel diffusif | Nature de la membrane | Couche liante | Surface cm ² | |
| 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 0,45µm | 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 0,45µm | oxyde de fer | 3,14 cm ² |
| 91 | DGT-TM-OP | Echantillonneur intégratif passif de type DGT constitué d'une membrane en Polyethersulfone (diamètre 0,45µm), d'un gel diffusif non restrictif (ou open-pore) en Agarose de 0,8 mm d'épaisseur, et d'une résine réceptrice de type gel de silice fonctionnalisé au 3 Mercaptopropyl, caractérisé par une surface de contact de 3.14 cm ² | Agarose crosslinked polyacrylamide 0,8 mm, non restrictif | PES 0,45µm | 3 Mercaptopropyl | 3,14 cm ² |

Identification du support d'investigation

Codes support SANDRE des EIP-hydrophobes

| 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 membraneMembranes en silicone en polydimethylsiloxane (PDMS) de référence SSP-M823®, d'épaisseur 250 µM | polydimethylsiloxane (PDMS) de référence SSP-M823® | 250 µm | Non pertinent | 80-100cm / 300 cm ² | non pertinent |
| 93 | MEMB-SPMD | Echantillonneur intégratif passif de type Semi Permeable Membrane Device (SPMD) constitué de 2 membranes en polyéthylène basse densité, sans additif, de diamètre de pore 10 Å et d'une phase absorbante en trioléine, caractérisé par un rapport « surface de la membrane sur le volume SPMD »: 460 cm ² /ml de trioléine et un rapport massique trioléine/membrane d'environ 0,2. | polyéthylène basse densité | 80µm | trioléine | 80-100cm/ 460 cm ² .ml ⁻¹ de trioléine | 0,2 |
| 94 | MEMB-LDPE | Echantillonneur intégratif passif de type membrane polyéthylène basse densité (low density polyethylene) sans additif et d'épaisseur moyenne de 80 µm. | Polyéthylène | 80µm | Non pertinent | | Non pertinent |

Fraction analysée

| 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 -POCIS-TRIP | Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type POCIS-TRIP | 320 |
| 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 -DGT-TM-OP | Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type DGT-TM-OP | 323 |
| Phase réceptrice de l'EIP -MEMB-SIL-M823 | Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type MEMB-SIL-M823 | 324 |
| Phase réceptrice de l'EIP -MEMB-SPMD | Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type MEMB-SPMD | 325 |
| Phase réceptrice de l'EIP -MEMB-LDPE | Phase réceptrice de l'échantillonneur intégratif passif de type MEMB-LDPE | 326 |

- ***Gestion des réplicats***

Plusieurs supports EIP peuvent être déployés simultanément dans le milieu aquatique à échantillonner : on parle alors de réplicats. Sachant qu'il peut y avoir plusieurs réplicats et pour permettre plus facilement le rapprochement des résultats d'analyses, il convient de définir un **attribut commémoratif (code 45)** rattaché à la notion de prélèvement qui permet de véhiculer et bancariser l'identifiant de chaque réplikat.

Paramètres analysés : PRC

| Nom du paramètre | Définition du paramètre | Code Sandre | Nom du paramètre | Définition du paramètre | Code Sandre |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| PRC-PCB 10 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 10 (composé de formule chimique C12 H8 Cl2) 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 29 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 29 (composé de formule chimique C12 H7 Cl3) 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 104 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 104 (composé de formule chimique C12 H5 Cl5) 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 % | 8550 | PRC-PCB 55 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 55 (composé de formule chimique C12 H6 Cl4) 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 112 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 112 (composé de formule chimique C12 H5 Cl5) 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 % | 8551 | PRC-PCB 78 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 78 (composé de formule chimique C12 H6 Cl4) 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 |
| PRC-PCB 14 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 14 (composé de formule chimique C12 H8 Cl2) 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-alpha Endosulfan d4 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant à alpha-Endosulfan d4 (composé de formule chimique C9H6Cl6O3S marqué au deutérium) 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 % | 8558 |
| PRC-PCB 145 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 145 (composé de formule chimique C12 H4 Cl6) 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 % | 8553 | PRC-beta Endosulfan d4 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant à beta-Endosulfan d4 (composé de formule chimique C9H6Cl6O3S marqué au deutérium) 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 % | 8559 |
| PRC-PCB 204 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 204 (composé de formule chimique C12 H2 Cl8) 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 % | 8554 | PRC- pp'DDT d8 | Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au para-para'DDT (composé de formule chimique C14H9Cl5 marqué au deutérium) 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 % | 8560 |

| Données à échanger et bancariser dans le cadre des EIP | Données définies dans le standard EDILABO | Commentaires | Données à échanger et bancariser dans le cadre des EIP | Données définies dans le standard EDILABO | Commentaires |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Données relatives aux prélèvements | | | Données relatives aux échantillons | | |
| Lieu de prélèvement | Code de la station de prélèvement | Il doit s'agir de stations de prélèvement de la qualité des eaux superficielles continentales NB : Des points de prélèvement rattachés aux différents supports DOIVENT être créés | Données relatives aux analyses | | |
| | Code la localisation de prélèvement | | Nom de la méthode d'analyse | Méthode d'analyse | Code Sandre de la méthode d'analyse Exemple : 451 : GC/MS 640 : HPLC/MS |
| Date de prélèvement | Date de prélèvement | Ex : Code 86 : « POCIS-HLB » http://id.eaufrance.fr/sup/86 | Code Sandre du paramètre | | |
| Support prélevé | Code du support prélevé | | Paramètre mesuré | Ex : 8555 PRC-PCB 29 | |
| Méthode de prélèvement | Méthode de prélèvement | « Qualité de l'eau --Échantillonnage -- Partie 23: Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface » code sandre : 1109 http://id.eaufrance.fr/met/1109 | | | |
| Code du réplikat | Commémoratif associé à PRELEVEMENT | http://id.eaufrance.fr/cmm/45 | | | |
| Blanc du système de prélèvement | Commémoratif associé à PRELEVEMENT | http://id.eaufrance.fr/cmm/17 code 17 Valeurs possibles : 0 : NON 1 : OUI | | | |

Une codification, définition et échanges informatisés de données conduisant à la bancarisation de l'information quantitative exprimée en concentration d'une substance dans le milieu encore à construire

➤ ISO 5667-23:2011 : Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 23: Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface

- ✓ Document très général
- ✓ Divergence sur certains points avec positions AQUAREF
- ✓ Peu utilisé ou consulté
- ✓ Date de 2011

➤ Pr 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

- ✓ Couvre échantillonnage+analyse+expression des résultats

AQUAREF **GUIDE**
ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS

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

Recommandations techniques

Edition 2020

AQUAREF **GUIDE**
ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS

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

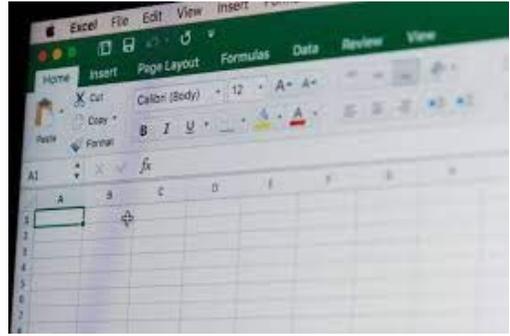
Recommandations techniques

Edition 2020

AQUAREF **GUIDE**
ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS PASSIFS

Opérations de calculs pour déterminer les concentrations moyennes intégrées par échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) en cours d'eau et eau littorale dans le cadre des programmes de surveillance DCE

Recommandations techniques



Edition 2020

Des modalités d'accréditation des laboratoires encore à construire

Analyse des EIP



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 diamètre des pores de la membrane,
- Rapport surface membranes/ quantité de phase dans l'intervalle $200 \pm 15\% \text{ cm}^2/\text{g}$.

Choix des outils en fonction des familles chimiques ciblées :

Sélectionnés pour l'exercice de démonstration national

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

D'autres supports existent commercialement

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

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

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

- Stockage :

A réception des POCIS-HLB, les placer directement au congélateur (-18°C)

Attention, les POCIS-GLY doivent être impérativement gardés au réfrigérateur (3±2°C)!

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

- S'assurer que les POCIS sont bien entourés de papier d'aluminium et arrivés en conditions à *minima* réfrigérées $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$.
- S'assurer que les POCIS ont été bien nettoyés sur site (pas trop de traces de biofouling) avant de les démonter de préférence sous hotte.
- Si besoin, les nettoyer à nouveau à l'eau ultrapure + papier absorbant de laboratoire.
- Stocker les POCIS HLB à -18°C ; les POCIS-GLY à $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- Délai avant démontage : le plus rapidement possible
conservation possible au congélateur (à contrôler)



© Irstea

➤ Matériel pour la phase démontage :

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



© Irstea

➤ Etapes de démontage :

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

OU

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



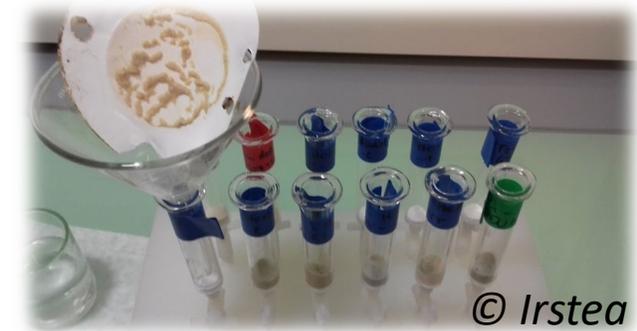
© Irstea



Perte de traçabilité et aux contaminations croisées

Matériel pour la phase d'extraction:

- Tableau de Pesée pré-rempli
- Tubes 40 mL
- Cartouches en verre + frittés en Téflon
- Manifold + pompe à vide
- Entonnoirs



Etape de la préparation:

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



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



© Irstea

- Les méthodes sont similaires à celles mises en œuvre pour les mêmes analytes dans les eaux



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

Au final , les informations suivantes sont nécessaires à transmettre par le laboratoire d'analyse:

- Quantité mesurée pour chaque paramètre
- Quantité fraction analysée
- Toute réserve émise au sujet du résultat de l'analyse, notamment en cas de perte de masse d'adsorbant ; perte d'intégrité de l'EIP altération membrane

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



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

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

Analyse – Outil DGT (Diffusive Gradient in Thin films)



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

- Le type de gel et sa porosité (certains gels ont un caractère « restrictif » et d'autres « non restrictif » en fonction principalement des tailles de pore). 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.

- Choix des outils en fonction des métaux ciblés :

| Paramètre | SANDRE | DGT | fe (pour une élution HNO3 1M) |
|-----------|--------|--------|-------------------------------|
| 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 |
| Molybdène | 1395 | DGT-FH | 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 |

Sélectionnés pour l'exercice de démonstration national

- Date péremption : à réception, identifier la date maximum d'utilisation.

Généralement, les DGT réceptionnées sont utilisables dans les 6 mois à venir.

Recommandation AQUAREF : utilisation dans les 2 à 3 mois après réception.

- Stockage :

A réception des DGT, les placer directement au frais ($3\pm 2^\circ\text{C}$).

Les laisser dans leur emballage pour conserver une bonne hydratation (gel/résines).

A réception : vérifier le maintien de l'humidité dans les pochettes hermétiques

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



© Irstea



Conditions et environnement de travail similaires à toutes préparation ou analyse des métaux traces
⇒ Limiter les contaminations

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

Hotte à flux laminaire



➤ Matériel pour la phase démontage :

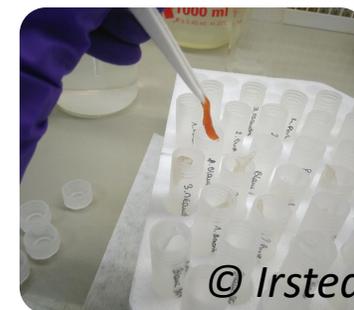
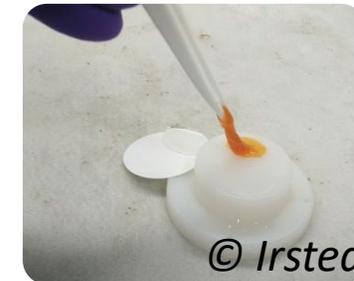
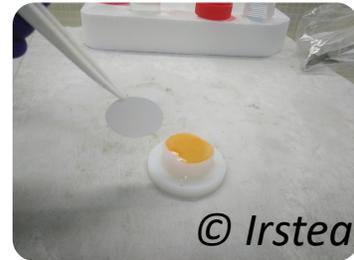
- Paire de pinces en téflon ou polypropylène.
- Bécher en téflon/polypropylène + eau ultrapure (rinçage des pinces entre chaque démontage de DGT)
- Papier absorbant sans fibre de laboratoire (type KIMTECH®).
- Système de levier protégé sous plastique pour ouvrir le corps des DGT
- Tubes d'élution en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



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



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



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

- Préconisation DGT Research : Elution avec **Acide Nitrique Ultrapur 1M**

Blanc d'éluion ou Blanc Acide : tubes éluion vides



- En milieu marin : concentrations faibles, préconiser un volume éluion faible
- Bien s'assurer que la résine est immergée dans le volume d'acide nitrique.
- Refermer tous les tubes et les placer **minimum 24 heures** au frais ($3\pm 2^\circ\text{C}$) avant analyse.

- Résines de type Chelex (Cd, Pb, Ni, ...) et ferrihydrite (As, P, ...)
- Les éluats DGT sont dans une matrice **HNO_3 1M**, soit un pourcentage d'acide de **~5,3%**
- ICP-MS : la sensibilité étant conditionnée par la teneur en acide de la matrice (effet lié à la viscosité), il convient **de diluer les échantillons** pour se placer à une concentration en acide équivalente à celle de la gamme d'étalonnage (0,5 à 2% en HNO_3).

Pratiques analytiques AQUAREF

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

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



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

- Au final , les informations suivantes sont nécessaires à transmettre par le laboratoire d'analyse :
 - Quantité mesurée pour chaque paramètre
 - Toute réserve émise au sujet du résultat de l'analyse, notamment en cas de perte de masse d'adsorbant ; perte d'intégrité de l'EIP notamment à sec

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.

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

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

| Paramètre | SANDRE | DGT | fe (pour une élu­tion HNO3 1M) |
|-----------|--------|--------|--------------------------------|
| 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 |
| Molybdène | 1395 | DGT-FH | 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 |

Outil EIP: membranes silicone (SR)



Les étapes abordées :

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

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

- 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.

Sélectionnés pour
l'exercice de
démonstration national

membranes SSP-M823[®] de 250 µm d'épaisseur, 90 cm longueur, 3 cm large



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

- 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.
- Format des membranes (à déterminer en fonction de la configuration du système de déploiement des EIP pour disposer de membranes de dimensions adaptées).
- Nature et concentrations des PRC présents dans la membrane SR



Choix des PRC

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

- **Sélection du polymère:**
 - | Polymère pour lequel les coefficients de partage polymère-eau, K_{pw} pour les composés d'intérêt et les PRC sont disponibles
 - | Disponibilité du polymère dans le temps ...
 - | feuilles de silicone suffisamment larges pour découper les membranes à la taille prévue
- **Connaissance de la configuration du système de déploiement des EIP**
 - | Membranes longues, rectangulaires...
 - | Exercice de démonstration AQUAREF : dimensions : 3cm x 100 cm et avec une épaisseur de 250 μm pour un poids nominal de 10 g

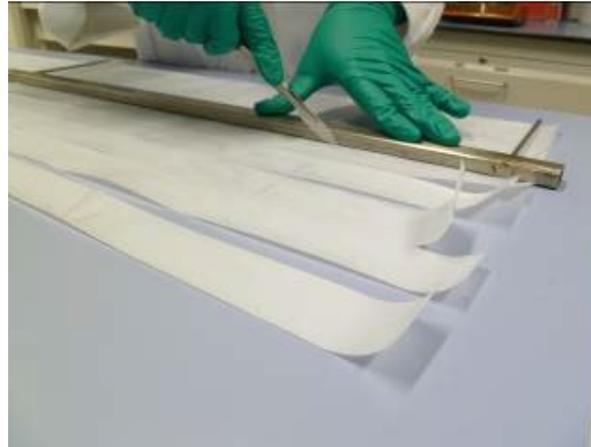
Réutilisation possible de membranes exposées puis nettoyées

- | Simplification de la préparation
- | Réduction des coûts

A partir d'un rouleau « commercialisé »



Découpage en bandes

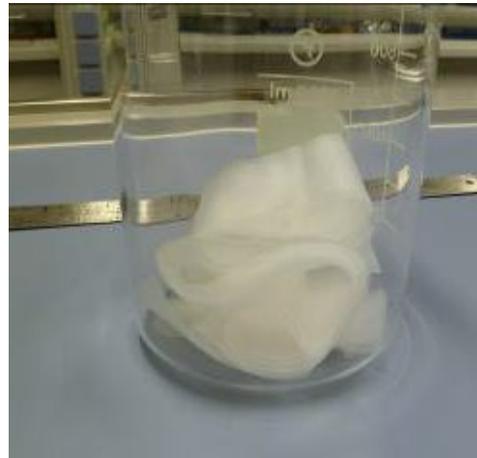


Perçage aux 2 extrémités



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

➤ Lavage à froid



Nettoyage (en batch) à froid :

- 48 h
- Acétate d'éthyle
- Sous agitation

➤ Soxhlet

- Nettoyage au Soxhlet (acétate d'éthyle) :
 - | 12h pour un petit Soxhlet
 - | 1 semaine pour un grand Soxhlet
- Point de vigilance : Les membranes doublent de volume au contact de ce solvant

⇒ Extraction des oligomères



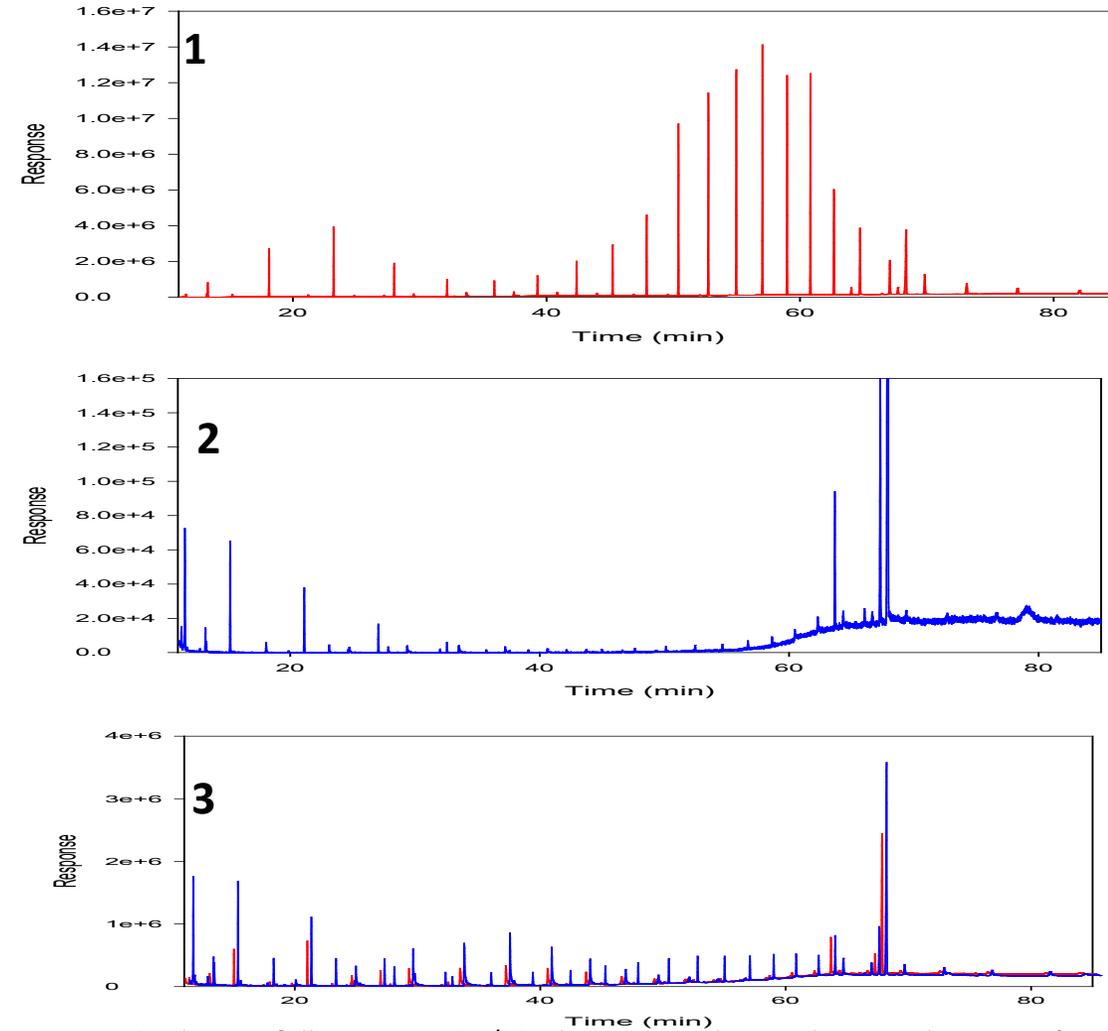
Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K. and Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere*, 68(7), pp.1344-1351.

Effet du traitement sur la présence et l'extraction d'oligomères de silicone

1. Extraction supplémentaire au cyclohexane

2. Suivie d'une autre extraction ... nette amélioration!

3. Une extraction supplémentaire de la même membrane après 15 jours
 → De nouveau des oligomères extraits



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

Effet du traitement sur la présence et l'extraction d'oligomères de silicone

- Nettoyage des membranes silicone possible par PLI
 - Relargage d'oligomères de silicone fonction natu
 - Phénomène de gonflement de la membrane très

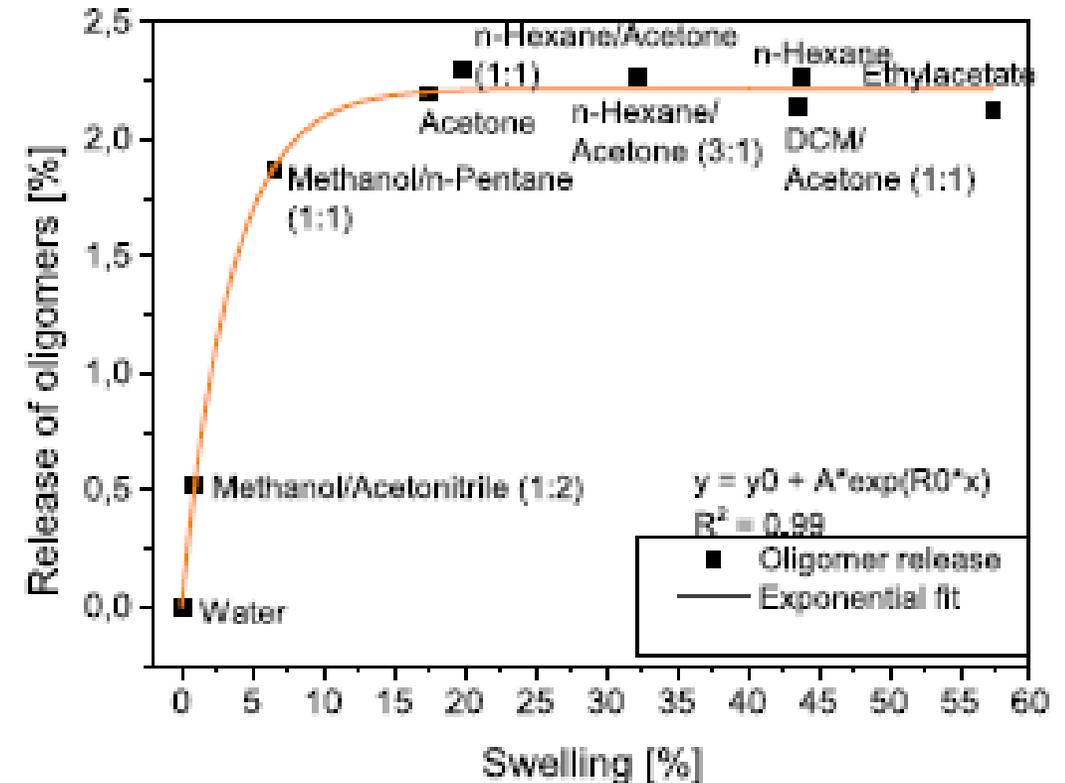


Fig 2 Release of oligomers as a function of swelling for different organic solvents (water, methanol/acetonitrile, methanol/pentane, acetone, hexane, hexane/acetone, dichloromethane/acetone, ethylacetate) using ASE (100 °C, 2 × 10 min)

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

- Un même principe mais plusieurs procédures sont possibles
- Méthode basée sur une technique de co-solvant méthanol-eau*
 - | Les membranes nettoyées sont placées dans un contenant de méthanol et la solution de PRC y est ajoutée
 - | De l'eau ultra-pure est ensuite ajoutée graduellement pour abaisser la teneur en méthanol

Principe: La baisse de la teneur en méthanol réduit la solubilité des PRC en solution qui sont donc « poussés » vers les membranes silicone
 - | Agitation
 - | Si ce dopage est conduit graduellement, il permet d'obtenir des concentrations homogènes de PRC dans les membranes silicone issues d'un même bain de dopage
 - | Les proportions de méthanol et d'eau à la fin du dopage peuvent varier. Une haute teneur en méthanol facilite l'atteinte d'un équilibre et des concentrations homogènes dans tous les EIP d'un même bain mais peut causer des pertes/gaspillage de PRC

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

- En présence d'un % de méthanol imp
 - Cinétiques de transfert rapide
 - Atteinte rapide d'un équilibre et
- La proportion de méthanol dans le PRC dans les membranes a la fin du

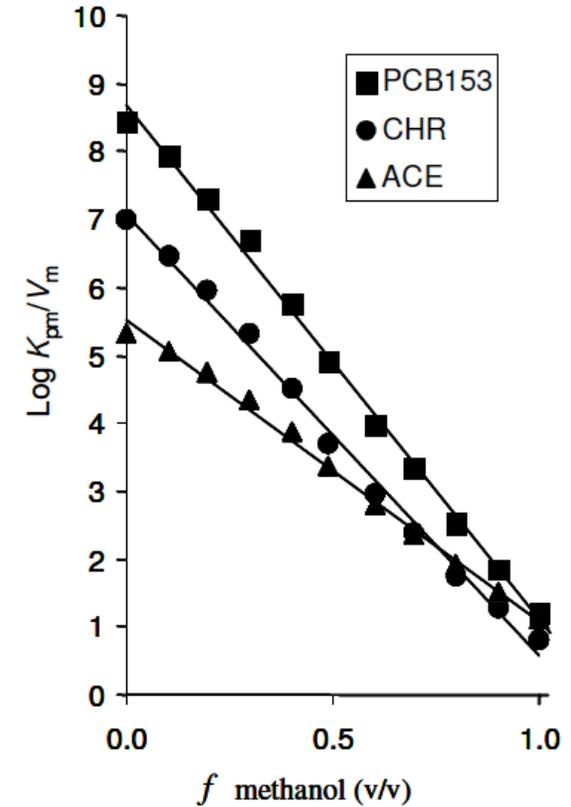
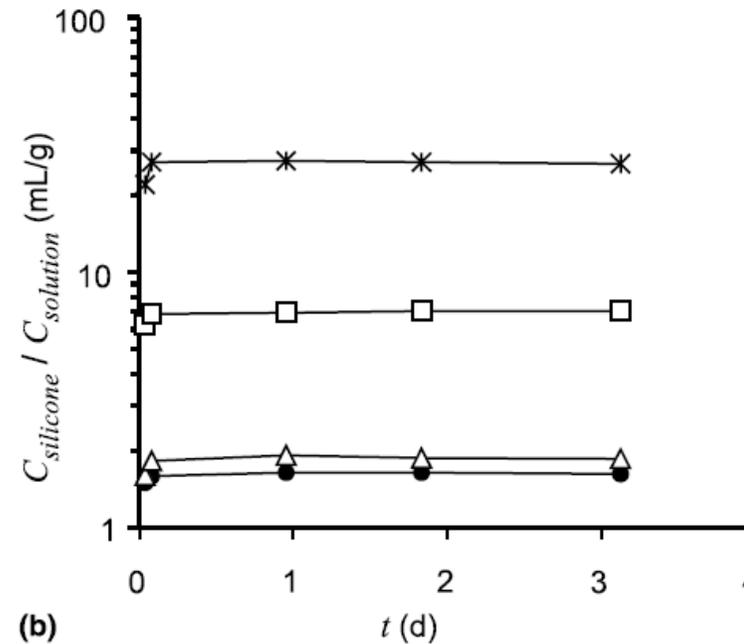


Fig. 2. Uptake kinetics of PRCs by LDPE membranes (a) and silicone tubing (b) from 80/20 (v/v) methanol–water mixtures. Phenanthrene-D10 (●), chrysene-D12 (△), CB29 (□), and CB204 (✕).

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

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

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

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

N_t quantité totale de PRC à ajouter

n nombre de membranes à préparer

m_m masse totale des n membranes

V_s volume de solvant

K_{ms} coefficient de partition membrane–solution

N_m quantité voulue de PRC par membrane

AQUAREF recommande que:

- les concentrations initiales permettent de quantifier à minima 10% de la concentration initiale après déploiement.
- Le dopage soit environ égal au minimum 50xLQ du laboratoire et en respectant les proportions relatives entre les PRC présentées ci dessous

Exemple issu de l'exercice démonstration Rapport relatif de concentrations en PRC dans les SR en prenant le PCB10 comme référence

| | Rapport relatif de concentrations en 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 |

Une fois le dopage en PRC effectué:

- Sécher les membranes sous hotte
- Transférer les membranes dopées dans des contenants adaptés (pots en verre, pots métalliques) préalablement nettoyés (ex Rinçage solvant/calcination)
- Stocker au congélateur à -18°C



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

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

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

Préparer 2 flacons d'eau UV de 280mL.

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



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



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



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

- Sélection du solvant pour le bain d'extraction:
 - | Solvant avec moins d'impact: méthanol



Phénomène de gonflement de la membrane très variable selon solvants utilisés

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

Extraction

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

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

Transvaser avec une pipette graduée dans un ballon.

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



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

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

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

Répéter l'opération 2 fois.

Evaporer les tubes à environ 500µL.

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

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

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

- Différents protocoles de purification, d'autant plus complexes que l'extraction est « forte » : le principe est de se débarrasser des polymères de silicone
 - | Chromatographie par perméation de gel (GPC)
 - | Purification sur SPE (C₁₈, Florisil ...) ou colonnes Silice/Alumine,
 - | Pour certaines analyses ultratrace, nécessité de purifications en série (GPC + SPE ou colonne)
- Extraction et purification à adapter selon les composés ciblés et les PRC et les besoins de sensibilité
 - | Préconcentration de l'extrait pour analyse
- Etapes fastidieuses ... nécessitant des compromis:
 - | Extraction forte permet de récupérer tous les composés... mais aussi la matrice et ses interférents
 - | Besoin de purification renforcée = risques de pertes des composés et de contamination

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

Besoin de contrôles par des blancs laboratoires

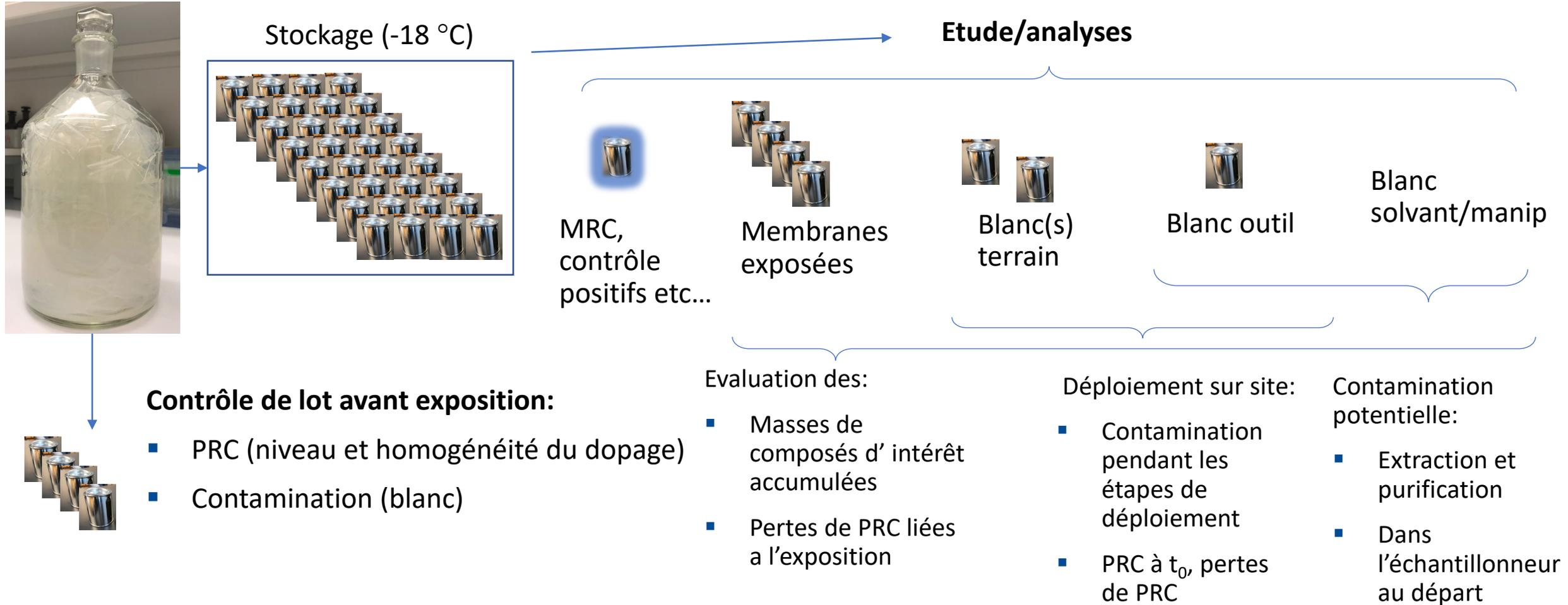
Au final , les informations suivantes sont nécessaires à transmettre par le laboratoire d'analyse :

Quantité mesurée pour chaque paramètre

Quantité mesurée pour chaque PRC

toute réserve émise au sujet du résultat de l'analyse, notamment en cas de perte de masse d'adsorbant ; perte d'intégrité de l'EIP altération membrane

Possibilité de mettre en place un MR interne



Site internet www.aquaref.fr

- programme de travail
- plus de 250 documents accessibles

AQUAREF
Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

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

Evénements

« mars 2015 »

| lun | mar | mer | jeu | ven | sam | dim |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | | | | 1 |
| 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
| 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |
| 30 | 31 | | | | | |

Espace réservé

Nom d'utilisateur : *

Mot de passe : *

[Créer un nouveau compte](#)
[Demander un nouveau mot de passe](#)

Navigation

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

Recherche

- Recherche
- Recherche thématique
- Rechercher une réunion

LES INFOS

AQUAREF

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

Europe

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

Formations

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

A PROPOS D'AQUAREF

[En savoir plus](#)

Evénements à venir

- Aucun événement à venir disponible

Fiches substances validées

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

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

Un espace dédié aux EIP :
Guides
Calculateurs
Liste des constantes OK
Liste substances/EIP OK