

APPLICATION DU POCIS POUR L'ECHANTILLONNAGE DES HERBICIDES DANS LES EAUX DE SURFACE : APPROCHE QUANTITATIVE AVEC L'UTILISATION D'UN COMPOSE DE REFERENCE ET DE PERFORMANCE

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de(s) la publication(s) suivante(s)	Mazzella, N., Dubernet, J.-F., Delmas, F. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. <i>J. Chromatogr. A</i> 2007 , 1154, 42-51.
Code SANDRE de la méthode	

Généralités

Nom de la famille de substances	Herbicides (triazines, phénylurées, chloroacétanilides)
Codes SANDRE des substances	Voir Tableau 1.
Type de dispositif	Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)
Matrice analysée	Eaux douces
Principe et Théorie	<p>L'échantillonnage « passif » est une technique basée sur les mécanismes de diffusion des polluants du milieu aquatique vers la phase réceptrice du dispositif, les deux milieux étant parfois séparés par une membrane. Cette phase réceptrice peut être un liquide comme dans les semipermeable membrane devices (SPMD) ou un adsorbant (POCIS et chemcatchers)^{1,2}.</p> <p>Les dispositifs du type POCIS³ renferment environ 200 mg d'adsorbant. L'accumulation des contaminants organiques au niveau de la phase solide du POCIS peut être décrite par une cinétique du premier ordre à condition d'avoir des échanges isotropes. Dans ce modèle on associe le système à deux compartiments (la phase aqueuse et la phase réceptrice) avec un phénomène de diffusion entre les deux compartiments⁴ via une membrane microporeuse hydrophile en polyéthersulfone. L'accumulation des analytes à l'intérieur de l'échantillonneur passif est supposé proportionnelle à la concentration dans l'eau C_w ($\mu\text{g.L}^{-1}$) alors que la désorption des mêmes composés est supposée proportionnelle à la concentration dans la phase solide C_{POCIS} ($\mu\text{g.g}^{-1}$):</p> $(1) \quad \frac{dC_{\text{POCIS}}}{dt} = k_u C_w - k_e C_{\text{POCIS}}$ <p>Les constantes cinétiques k_u ($\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ou $\text{mL.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$) et k_e (j^{-1}) correspondent respectivement à l'accumulation</p>

et la désorption de chaque analyte. La solution générale de l'équation 1 est donnée par :

$$(2) C_{POCIS} = C_w \frac{k_u}{k_e} (1 - e^{-k_e t})$$

La constante cinétique de désorption, nommée également constante cinétique d'échange, est définie par :

$$(3) k_e = \frac{\alpha_g}{K_{sw}} \times \frac{A}{M_{POCIS}}$$

Où K_{sw} , A et M_{POCIS} correspondent respectivement au coefficient de partage eau-POCIS (comprenant l'adsorbant et la membrane) en mL.g^{-1} , à l'aire de la membrane (cm^2) et à la masse de l'adsorbant (g). Le terme α_g représente le coefficient global de transfert de masse. Il peut être assimilé au coefficient de transfert à travers la couche limite de l'interface eau-membrane (α_w) et/ou au coefficient de transfert à travers la membrane (α_m)⁵. Le terme α_w augmente avec la vitesse du courant alors que α_m est affecté par la température et le « biofouling ».

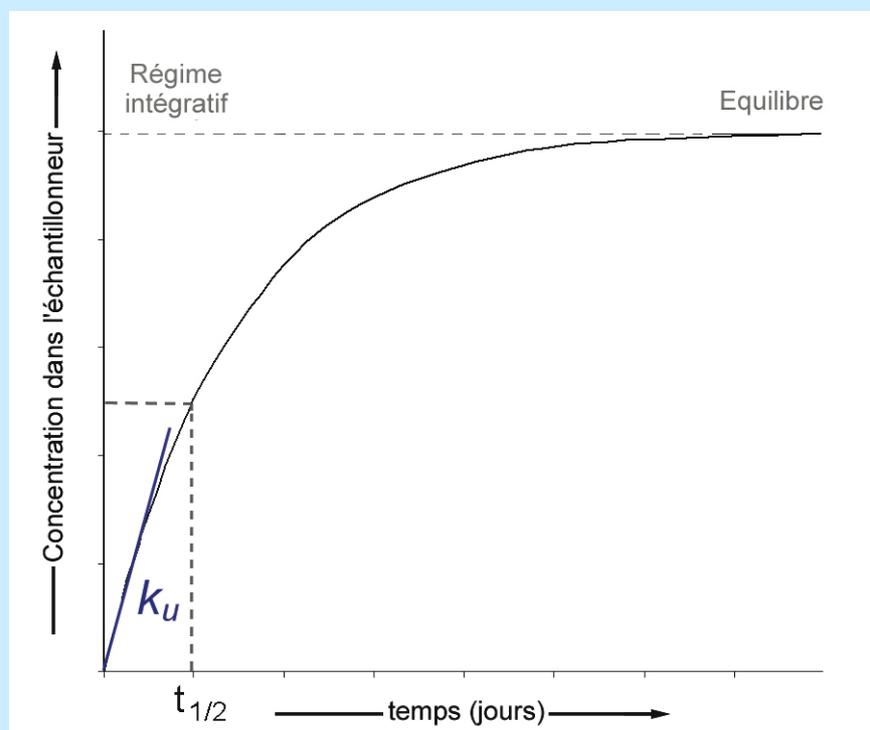


Figure 1. Cinétique et régimes d'accumulation (intégratif et équilibre) des analytes².

On distingue deux régimes d'accumulation durant l'exposition des échantillonneurs passifs². Le premier régime est considéré comme intégratif puisque la cinétique d'accumulation des analytes est pseudo-linéaire ($t \leq t_{1/2}$). Le second régime est curvilinéaire, puis stationnaire, ce qui correspond à un équilibre thermodynamique (Figure 1). Cet équilibre intervient après une durée d'exposition suffisamment longue ($t \gg t_{1/2}$) et dans ce cas l'équation 1 se réduit à l'expression suivante :

$$(4) \frac{dC_{POCIS}}{dt} = 0$$

La solution de l'équation 4 permet d'estimer le coefficient de partage K_{sw} (mL.g^{-1}) de chaque analyte entre l'échantillonneur passif et l'eau :

$$(5) K_{sw} = \frac{C_{POCIS}}{C_w} = \frac{k_u}{k_e}$$

Lorsque $t \leq t_{1/2}$, soit encore $t \leq (\ln 2)/k_e$, alors l'accumulation est quasi-linéaire. Dans ce cas, le POCIS est assimilé à un échantillonneur intégratif et l'équation 1 peut se simplifier ainsi :

$$(6) \quad \frac{dC_{POCIS}}{dt} = k_u C_w$$

L'accumulation des analytes suit une cinétique d'ordre 0 (k_u correspondant à la pente à l'origine ; Figure 1) et nous pouvons utiliser la relation suivante :

$$(7) \quad C_{POCIS} = C_w k_u t$$

Si on introduit la masse de l'adsorbant M_{POCIS} , nous pouvons réarranger l'équation 7 afin d'obtenir une relation simple dans laquelle on fait intervenir le taux d'échantillonnage R_s ($L \cdot j^{-1}$ ou $mL \cdot j^{-1}$) au lieu de la constante cinétique d'accumulation k_u :

$$(8) \quad C_{POCIS} = \frac{C_w R_s t}{M_{POCIS}}$$

$$(9) \quad R_s = \alpha_g A$$

Le taux d'échantillonnage R_s établit un lien direct entre la quantité de composés retenue par les POCIS et leur concentration dans le milieu aqueux. Cependant, R_s dépend de α_g (équation 9), ainsi ce terme est soumis à l'effet de la température, de l'hydrodynamisme et, dans une moindre mesure, à l'influence de la formation d'un biofilm sur la surface de la membrane. Par conséquent, lors de l'étalonnage des POCIS en laboratoire (détermination des R_s et du domaine de linéarité des cinétiques d'accumulation), l'ensemble de ces paramètres doivent être contrôlés.

L'étalonnage des POCIS selon les conditions maîtrisées du laboratoire fournit des informations sur le fonctionnement et le domaine d'application de ces dispositifs (Tableau 1). Toutefois, les taux d'échantillonnage R_s qui en découlent ne peuvent être directement appliqués lors d'études *in situ*. En effet, les conditions environnementales rencontrées sur le terrain, notamment la vitesse du courant, peuvent fortement affecter les taux d'échantillonnage. Il en résulte souvent une surestimation ou une sous-estimation assez importante des concentrations intégrées réelles lorsque les vitesses de courant qui ont été appliquées lors de l'étalonnage et celles observées *in situ* diffèrent fortement^{6,7}. Afin de corriger les variations induites par les conditions environnementales, on utilise un ou plusieurs composés de référence et de performance (PRC) que l'on introduit à l'intérieur de l'échantillonneur passif avant son immersion^{8,9}. Les PRC sont des composés non interférents et absents du milieu (molécules deutérées par exemple) dont la désorption durant la période d'exposition permet d'estimer la constante k_e correspondante. Dans le cas d'échanges isotropes, la désorption du PRC suit une loi cinétique d'ordre 1 (équations 10 et 11) :

$$(10) \quad \frac{dC_{POCIS}}{dt} = -k_e C_{POCIS}$$

$$(11) \quad \frac{C_{POCIS}}{C_{POCIS0}} = e^{-k_e t}$$

C_{POCIS0} étant la concentration initiale de chaque PRC et C_{POCIS} la concentration restante après une exposition de durée t . D'après les travaux de Petty et al.¹⁰, après avoir déterminé pour un PRC donné la désorption en laboratoire ($k_{e(cal)}$) et celle sur le terrain ($k_{e(in situ)}$), nous pouvons apporter pour chaque analyte un terme correctif aux taux d'échantillonnage estimés en laboratoire ($R_{s(cal)}$). Les corrections des taux d'échantillonnage ($R_{s(corr)}$) sont obtenues à partir de la relation suivante :

$$(12) \quad R_{s(corr)} = \left(\frac{k_{e(in situ)}}{k_{e(cal)}} \right) \times R_{s(cal)}$$

Si le PRC est convenablement choisi, alors $R_{s(corr)}$ sera très proche du taux d'échantillonnage réel $R_{s(in situ)}$. Il faut noter que l'on peut remplacer dans l'équation 12 les termes $R_{s(corr)}$ et $R_{s(cal)}$ par $k_{u(corr)}$ et $k_{u(cal)}$. Cette relation dérive de l'équation 5 et, par conséquent, la principale contrainte d'une telle approche repose sur le

fait que les coefficients de partage K_{sw} de chaque composé (PRC compris) doivent être considérés comme stables quelles que soient les conditions environnementales (i.e. $K_{sw} \text{ (in situ)} \approx K_{sw} \text{ (cal)}$). Une difficulté supplémentaire concerne la vérification d'échanges isotropes pour les POCIS et l'obtention d'un composé pouvant être désorbé assez rapidement. En théorie les phénomènes d'adsorption (échanges anisotropes) devraient prédominer sur les phénomènes de partage (échanges isotropes) lorsque la phase réceptrice est un adsorbant. Des premiers essais ont montré la forte rétention de certains herbicides à l'intérieur des POCIS, ce qui devait rendre l'utilisation de PRC assez délicate³. Toutefois, au cours de travaux antérieurs¹¹, il a été mis en évidence la probable utilisation d'un composé tel que la DIA d5 en tant que PRC.

Lorsque les $R_{s \text{ (corr)}}$ sont connus (ou mieux si on a déterminé les taux d'échantillonnage $R_{s \text{ (in situ)}}$), on peut réarranger l'équation 8 et estimer les concentrations moyennes réelles :

$$(13) \quad \overline{C}_w = \frac{C_{POCIS} \times M_{POCIS}}{R_{S(corr)} \times t}$$

N.B. Quand cela est possible, il est préférable d'utiliser plusieurs PRC caractérisés par des log K_{ow} différents. Certains modèles empiriques (polynômes d'ordre 2 ou 3) ont été développés et appliqués pour les SPMD^{8, 12}, ce qui permet de corriger les taux d'échantillonnage de composés hydrophobes (HAP, PCB) ayant des log K_{ow} couverts par la gamme de PRC.

Fraction échantillonnée

Fraction dissoute

Protocole analytique

Préparation, exposition et conservation des dispositifs et des échantillons

Conditionnement, et préparation des échantillonneurs

- Nature la phase réceptrice

Adsorbant (Oasis HLB, 60 μm , Waters)

- PRC utilisé(s)

Désisopropylatrazine (DIA) d5

- Préparation et conservation avant exposition

Dopage de l'adsorbant avec le PRC :

- Peser 5 g d'adsorbant dans un ballon de 250 mL.
- Ajouter 25-30 ml du méthanol dopé avec 10 μg (*) de DIA d5 dans le ballon.
- Agiter le mélange aux ultrasons pendant 5 minutes puis éliminer le méthanol au moyen d'un évaporateur rotatif. La vitesse de rotation est de 120 t/min et la température de 50°C. Baisser la température ($\leq 40^\circ\text{C}$) et/ou réduire le vide lorsqu'il reste peu de solvant afin d'éviter une trop forte ébullition (ceci provoque parfois la projection de l'adsorbant à l'intérieur de l'évaporateur rotatif).
- Sécher l'adsorbant dopé à l'étuve (60°C) pendant une heure.

On obtient ainsi un dopage homogène d'environ 2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ d'adsorbant sec (*).

- Peser ensuite 200 mg d'adsorbant dopé et le placer entre deux membranes de polyéthylène sulfoné (SUPOR 100, 90 mm de diamètre, porosité de 0,1 μm , Pall). Il est important de respecter cette quantité d'adsorbant afin d'avoir une surface spécifique constante (environ 200 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ par POCIS).
- L'ensemble est maintenu par deux anneaux plats en inox (5,1 cm de diamètre interne) que l'on serre au moyen d'écrous et de vis en inox.
- Trois cartouches SPE de référence sont préparées avec la même quantité d'adsorbant (remplir avec 3 x 200 mg d'adsorbant dopé 3 tubes SPE vides de 1 mL munis de frittés en polyéthylène). Ces cartouches de référence permettent ensuite de contrôler d'une part l'absence de contamination (blanc de préparation) et d'autre part la concentration initiale (C_0) de DIA d5.

	<p>Après avoir dopé l'adsorbant, conserver les POCIS et les cartouches de référence à 4°C, pendant 4 semaines maximum, sous azote et dans des boîtes en inox hermétiques.</p> <p>* La concentration du PRC peut être diminuée selon le domaine de linéarité et la sensibilité de l'équipement utilisé pour l'analyse. Le dopage proposé conduit à une C_0 de 400 ng.mL^{-1} (ou ng.POCIS^{-1}) si aucune dilution n'est réalisée par la suite.</p>
<p>Exposition des échantillonneurs</p> <p>- Durée</p> <p>- Disposition (colonne d'eau ou sédiment, description du dispositif contenant les échantillonneurs)</p> <p>- Conditions (vitesse du courant, T°, conductivité, etc.)</p> <p>- Contrôle qualité (blancs d'exposition)</p> <p>- Précautions particulières</p>	<p>La durée d'exposition maximale recommandée est actuellement de 14 jours si l'on souhaite suivre les concentrations de la DIA et de la DEA. Pour tous les autres composés étalonnés (Tableau 1), une exposition d'un mois pourrait être envisagée. La précision des résultats est meilleure pour des expositions suffisamment longues (les taux d'échantillonnages sont assez variables durant les heures qui suivent l'immersion¹³). Ainsi, la durée minimale recommandée est de 7 jours.</p> <p>Les POCIS sont disposés en répliqués ($n \geq 2$) dans des cages en polyéthylène ou en inox afin de les protéger. Ces contenants doivent être grillagés pour laisser passer l'eau tout en réduisant le courant. Les cages doivent être exposées sous la surface, au niveau d'une station homogène et représentative de la masse d'eau échantillonnée.</p> <p>Il est préférable de mesurer préalablement la vitesse du courant en dehors et à l'intérieur de la cage puisque ce paramètre a une influence primordiale sur les taux d'échantillonnage. Une vitesse de courant très faible ($< 1 \text{ cm.s}^{-1}$) entraînera très probablement un ralentissement des cinétiques d'accumulation ($R_{s \text{ in situ}} < R_{s \text{ cal}}$). A l'inverse, une vitesse de courant nettement supérieure à 3 cm.s^{-1} provoquera une accélération des cinétiques d'accumulation ($R_{s \text{ in situ}} > R_{s \text{ cal}}$). Dans le premier cas les concentrations réelles seront sous-estimées et dans le second cas on aura une surestimation. Il est aussi recommandé de suivre la température car elle influence également les taux d'échantillonnage. Le PRC a pour but de corriger l'influence de ces deux paramètres.</p> <p>Un blanc de terrain (POCIS non exposé dans les eaux mais transporté dans les mêmes conditions) est généralement recommandé.</p> <p>Les POCIS doivent être constamment immergés et ne doivent pas s'envaser. Eviter l'effet « bordure » lorsque cela est possible (cas des grands cours d'eau), pour cela les cages peuvent être fixées à une bouée située au moins à 2 mètres de la berge. Sécuriser les cages en les rendant par exemple moins visibles ou peu accessibles (problèmes fréquents de vol ou de vandalisme).</p> <p>Se reporter au projet de norme (ISO/CD 5667-23)¹⁴ concernant plus généralement les précautions à prendre lors de l'exposition <i>in situ</i> d'échantillonneurs passifs.</p>
<p>Récupération et élution/dialyse de la phase réceptrice</p> <p>- Récupération</p> <p>- Extraction</p>	<p>Après exposition des POCIS, nettoyer l'extérieur des dispositifs (anneaux et membranes) avec de l'eau déminéralisée et en frottant doucement si nécessaire. Ouvrir chaque POCIS puis transférer les adsorbants dans autant de tubes SPE vides de 1 mL munis de frittés en polyéthylène. Pour ce faire, récupérer dans des béchers de 100 mL les adsorbants adhérant sur les membranes avec 25 mL d'eau ultrapure. Verser chacune des suspensions dans les tubes SPE (élimination de l'eau au moyen d'une aspiration sous vide) puis rincer de nouveau les béchers avec 10 à 20 mL d'eau ultrapure afin de récupérer les résidus d'adsorbant. Placer un fritté au dessus de l'adsorbant et sécher les cartouches ainsi préparées durant 30 minutes sous un courant d'azote.</p> <p>Conserver les cartouches contenant l'adsorbant des POCIS au réfrigérateur (4 °C et pendant 4 semaines maximum) jusqu'à l'élution et l'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-ESI-MS/MS).</p> <p>Sans objet.</p>

- Elution	Les cartouches SPE de référence (C ₀ PRC) et celles contenant les adsorbants issus des POCIS exposés <i>in situ</i> sont éluées à l'aide de 5 mL de méthanol. Les éluats sont totalement évaporés sous un flux d'azote puis les résidus secs sont remis en solution et récupérés au moyen de 2 x 500 µL d'un mélange eau/acétonitrile (90:10, v/v). Afin d'améliorer la justesse et la précision du dosage par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS/MS) ¹⁵ , quatre étalons internes deutérés (atrazine d5, DEA d6, diuron d6 et métalchlore d6) sont ajoutés dans chaque échantillon (10 µL d'une solution de 10 ng.µL ⁻¹).
- Dialyse	Sans objet.
- Purification (cartouche, nature et volume du solvant d'éluion, évaporation)	Aucune purification de l'extrait n'est réalisée actuellement.
- Autres	

Analyse

Technique analytique utilisée (Référence de la publication, de la norme ou de la fiche méthodologique Aquaref utilisée)	Les dosages ont été réalisés par HPLC-ESI-MS/MS ¹⁵ . Toute méthode analytique permettant de doser les molécules étalonnées pour les POCIS (Tableau 1) pourra être employée.
Correction par les rendements	Les résultats d'analyse des POCIS ne sont pas corrigés par les rendements. Toutefois, les rendements d'extraction doivent être considérés si le conditionnement (volume cartouches SPE et masse d'adsorbant par exemple) diffère de celui utilisé lors de l'étalonnage en laboratoire (1 mL et 200 mg). Il en est de même pour le type et le volume de solvant d'éluion. Dans ce cas, les rendements devront être déterminés et comparables à ceux obtenus précédemment ¹¹ .
Effets de matrice	Les POCIS pré-concentrent assez fortement les analytes mais également des composés interférents présents dans la matrice. Il en résulte souvent des effets de matrice assez importants lors du dosage HPLC-ESI-MS/MS. Ces effets sont généralement réduits avec la dilution des extraits suivie de l'utilisation d'étalons internes. Toutefois, des ajouts dosés peuvent se révéler utiles pour mettre en évidence les effets de matrice et les corriger si nécessaire. Dans ce cas, deux ajouts dosés de 50 et 200 ng.mL ⁻¹ (à condition de respecter le domaine de linéarité de l'équipement) sont envisageables.
Dilution(s)	Une dilution avant l'ajout des étalons internes est parfois nécessaire car certains analytes peuvent être trop concentrés par rapport à la gamme d'étalonnage. Diluer 2 à 10 fois selon le domaine de linéarité de l'équipement tout en s'assurant que la DIA d5 demeure quantifiable. Cette dilution permet également de réduire les effets de matrice comme mentionné auparavant. N.B. Cette étape de dilution est à considérer uniquement pour les extraits de POCIS. Elle est inutile pour l'adsorbant de référence non exposé <i>in situ</i> (C ₀ PRC).
- Autres	

Etalonnage et validation

Etalonnage des échantillonneurs en laboratoire

- Schéma et fonctionnement du dispositif d'étalonnage

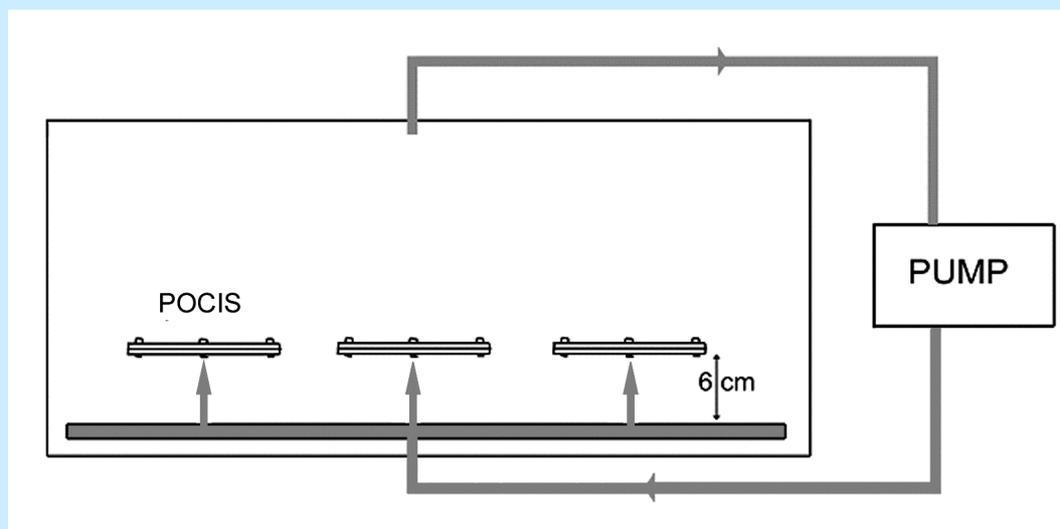


Figure 2. Chaque POCIS a été soumis à un courant continu d'environ $2-3 \text{ cm s}^{-1}$ au moyen d'une pompe péristaltique. L'étalonnage a été réalisé dans l'obscurité, à une température de $17 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ et avec $2 \text{ }\mu\text{M}$ de CuSO_4 . Les microcosmes sont en verre et contiennent 80 L d'eau potable dopée avec $1-2 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de chacun des herbicides¹¹.

- Taux d'échantillonnage et constantes d'équilibre

L'étalonnage des POCIS a été réalisé en laboratoire pendant 21 jours¹¹. Les composés sont classés par ordre croissant d'hydrophobicité ($\log K_{ow}$ allant de 1,15 à 3,21).

Tableau 1. Liste des herbicides, constantes cinétiques d'accumulation (k_u) et taux d'échantillonnage (R_s).

Herbicides	Codes SANDRE	k_u ($\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	R_s (mL.j^{-1})	C.V. % ^a	Linéarité durant 21 jours ^b
DIA	1109	0,528 ^c	106 ^c	16,5 ^c	0,326 ^c
DEA	1108	0,837 ^c	167 ^c	16,5 ^c	0,786 ^c
Métoxuron	1222	0,989	198	2,4	0,950
DET	2045	1,025	205	2,7	0,974
Simazine	1263	1,051	210	0,6	0,955
DCPMU	2848	1,334	267	3,4	0,998
Atrazine	1107	1,195	239	3,4	0,985
IPPMU	2738	1,135	227	3,4	0,981
Diuron	1177	1,236	247	0,1	0,998
Isoproturon	1208	1,088	218	4,7	0,977
Acétochlore	1903	1,126	225	7,2	0,989
Linuron	1209	1,179	236	0,4	0,996
Terbutylazine	1268	1,253	251	3,8	0,994

^a Coefficients de variation des R_s (duplicats réalisés dans deux microcosmes indépendants).

^b Coefficients de corrélation des régressions linéaires.

^c Echantillonnage curvilinéaire sur 21 jours. Les k_u et R_s ont été estimés à partir des 10 premiers jours de l'étalonnage.

La DIA et la DEA sont caractérisées par un échantillonnage curvilinéaire sur 21 jours, expliquant ainsi les

faibles coefficients de corrélation pour une régression linéaire. L'accumulation est toutefois quasi-linéaire pendant les 10 premiers jours ($r \geq 0,94$), ce qui justifie une exposition *in situ* maximale de 2 semaines si l'on souhaite échantillonner et doser ces deux composés.

- Coefficients de diffusion

Sans objet.

Evaluation des paramètres d'étalonnage *in situ*

Etalonnage *in situ* et application du PRC

Cette première validation consiste à déterminer les taux d'échantillonnage réels, puis de les estimer au mieux à partir des taux d'échantillonnage étalonnés (Tableau 1) et avec la correction apportée par le PRC.

Tableau 2. Constantes cinétiques de désorption déterminées en laboratoire ($k_{e \text{ cal}}$) et sur le terrain ($k_{e \text{ in situ}}$). Taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire ($R_{s \text{ cal}}$) et sur le terrain ($R_{s \text{ in situ}}$) et valeur corrigées ($R_{s \text{ corr}}$) au moyen du PRC.

Herbicides	$k_{e \text{ cal}} (\text{j}^{-1})$	$k_{e \text{ in situ}} (\text{j}^{-1})$	$R_{s \text{ cal}} (\text{mL.j}^{-1})$	$R_{s \text{ in situ}} (\text{mL.j}^{-1})$	$R_{s \text{ corr}} (\text{mL.j}^{-1})$
Atrazine	0,020±0,013	N.D.	239±8	59±6	71±21
DEA	0,024±0,008	N.D.	167±27	61±5	50±20
DET	N.D.	N.D.	205±6	75±9	61±17
DIA	0,074±0,02	0,022±0,001	106±17	25±2	31±12
Simazine	0,022±0,002	N.D.	210±1	63±9	63±17

Un étalonnage *in situ* a été réalisé pendant 22 jours. Durant cette période, 6 POCIS ont été placés dans des cages en polyéthylène et exposés dans une eau de rivière (Ruiné, département de la Charente). La température moyenne était de 16°C et les vitesses de courant sont restées faibles ($< 1 \text{ cm.s}^{-1}$). Des duplicats ont été retirés chaque semaine et les concentrations moyennes intégrées de référence ont été obtenues grâce à un préleveur automatique 6712 (TELEDYNE ISCO). Les droites d'étalonnage ont été tracées et les valeurs de $k_{u \text{ in situ}}$ et de $R_{s \text{ in situ}}$ ont été respectivement déterminées au moyen des équations 7 et 8. Les $R_{s \text{ in situ}}$ (Tableau 2) sont 3 à 4 fois plus faibles que les $R_{s \text{ cal}}$ (Tableau 1). Cet écart a été principalement attribué à la différence de vitesse de courant ($2\text{-}3 \text{ cm.s}^{-1}$ en laboratoire contre $< 1 \text{ cm.s}^{-1}$ sur le terrain).

Les $R_{s \text{ corr}}$ ont été déterminés en suivant la cinétique de désorption du PRC (calcul des rapports C/C_0 et application de l'équation 11) et en utilisant ensuite l'équation 12. Les valeurs de $R_{s \text{ corr}}$ sont nettement plus proches et significativement non différentes (Z-test, $\alpha=0,05$) des valeurs réelles $R_{s \text{ in situ}}$, ce qui valide, avec les conditions rencontrées sur le terrain et pour les 5 herbicides dosés, l'utilisation de la DIA d5 comme PRC.

Niveau de validation selon Norman

Niveau 1

Calculs d'incertitude

Non réalisés

Intercalibration

Non réalisé

Limites et développements ultérieurs

L'ajout d'une étape de purification permettrait de réduire les effets de matrice (HPLC-ESI-MS/MS) lorsqu'on ne souhaite pas diluer les extraits issus des POCIS.

Le domaine d'application du POCIS est supposé couvrir l'échantillonnage des composés organiques hydrophiles ($0 < \log K_{ow} < 4$), ce qui doit être vérifié avec l'étalonnage d'un plus grand nombre de molécules.

L'approche basée sur la correction par les PRC reste à appliquer à différentes molécules (ex. phénylurées, chloroacétanilides, triazoles, etc.). Si la DIA d5 se révèle inadaptée, il faudra alors étudier d'autres PRC potentiels.

Il est également nécessaire de valider cette approche sur différents sites caractérisés par des conditions physico-chimiques et hydrodynamiques différentes.

Contacts

Auteur(s)	Nicolas Mazzella
Institut	Cemagref – UR REBX
Adresse(s) mail	nicolas.mazzella@cemagref.fr
Partenaires	Ces travaux ont été cofinancés par l'agence de l'eau Adour-Garonne.

Références

1. Gorecki, T.; Namiesnik, J., Passive sampling. *TrAC-Trend Anal. Chem.* **2002**, 21, (4), 276-291.
2. Vrana, B.; Allan, I. J.; Greenwood, R.; Mills, G. A.; Dominiak, E.; Svensson, K.; Knutsson, J.; Morrison, G., Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC-Trend Anal. Chem.* **2005**, 24, (10), 845-868.
3. Alvarez, D. A.; Petty, J. D.; Huckins, J. N.; Jones-Lepp, T. L.; Getting, D. T.; Goddard, J. P.; Manahan, S. E., Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* **2004**, 23, (7), 1640-1648.
4. Miège, C.; Durand, S.; Garric, J.; Gourlay, C.; Wang, D.; Mouchel, J.-M.; Tusseau-Vuillemin, M.-H., Semipermeable membrane device-availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in river waters and wastewater treatment plant effluents. *Polycycl. Aromat. Comp.* **2004**, 24, (4-5), 805-825.
5. Huckins, J. N.; Petty, J. D.; Orazio, C. E.; Lebo, J. A.; Clark, R. C.; Gibson, V. L.; Gala, W. R.; Echols, K. R., Determination of Uptake Kinetics (Sampling Rates) by Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, (21), 3918-3923.
6. Petty, J. D.; Orazio, C. E.; Huckins, J. N.; Gale, R. W.; Lebo, J. A.; Meadows, J. C.; Echols, K. R.; Cranor, W. L., Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants. *J. Chromatogr. A* **2000**, 879, (1), 83-95.
7. Vrana, B.; Mills, G. A.; Dominiak, E.; Greenwood, R., Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* **2006**, 142, 333-343.
8. Huckins, J. N.; Petty, J. D.; Lebo, J. A.; Almeida, F. V.; Booij, K.; Alvarez, D. A.; Cranor, W. L.; Clark, R. C.; Mogensen, B. B., Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, (1), 85-91.
9. Booij, K.; Smedes, F.; van Weerlee, E. M., Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* **2002**, 46, (8), 1157-1161.
10. Petty, J. D.; Huckins, J. N.; Alvarez, D. A.; Brumbaugh, W. G.; Cranor, W. L.; Gale, R. W.; Rastall, A. C.; Jones-Lepp, T. L.; Leiker, T. J.; Rostad, C. E.; Furlong, E. T., A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere* **2004**, 54, (6), 695-705.
11. Mazzella, N.; Dubernet, J.-F.; Delmas, F., Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J. Chromatogr. A* **2007**, 1154, (1-2), 42-51.
12. Huckins, J. N.; Petty, J. D.; Booij, K., *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer Science: New York, NY (USA), 2006; p 223.
13. Mazzella, N.; Debenest, T.; Delmas, F., Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere* **2008**, 73, 545-550.
14. ISO/CD 5667-23 - Water quality - Sampling - Part 23: Determination of priority pollutants in surface water using passive sampling.
15. Mazzella, N.; Delmas, F.; Delest, B.; Méchin, B.; Madigou, C.; Allenou, J.-P.; Gabellec, R.; Caquet, T., Investigation of the matrix effects on a HPLC-ESI-MS/MS method and application for monitoring triazine, phenylurea and chloroacetanilide concentrations in fresh and estuarine waters. *Journal of Environmental Monitoring* In Press.