

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

Recommandations techniques

Contexte de programmation et de réalisation

Ce guide a été réalisé dans le cadre du contrat de recherche et développement relatif programme de travail 2018-2019 du Réseau national de Surveillance Prospective de la qualité chimique des milieux aquatiques, lot E « Étude de démonstration des performances opérationnelles des échantillonneurs intégratifs pour la prise en compte des contaminants au sein de la DCE » et du programme d'actions AQUAREF 2021. Il a été mis à jour dans le dans le cadre du programme d'actions AQUAREF 2022-2023.

Auteurs

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

Guide rédigé par

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

Contact principal

Bertille BONNAUD (bertille.bonnaud@lne.fr)

Référence du document

AQUAREF – Opérations d'analyse physico-chimique des EIP en cours d'eau et eau littorale dans le cadre des programmes de surveillance DCE – Recommandations techniques – Édition 2023

Droits d'usage

Accès public

Avec le soutien de



Évolutions

- **Première version du document**

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

Table des matières

Table des matières	4
Préambule	6
1 Glossaire et définitions.....	8
2 Généralités	9
3 Chaîne de mesure EIP : rôles et responsabilités des acteurs	9
3.1 Cycle de mesure par échantillonnage intégratif passif	9
3.2 Rôles et responsabilités des acteurs dans la chaîne de mesure EIP	10
4 Qualification, habilitation du personnel.....	12
5 Démarche qualité	12
6 Responsabilités du laboratoire en matière d'échantillonnage	13
6.1 Responsabilité organisationnelle	13
6.2 Matériel à la charge du laboratoire et consignes associées.....	13
7 Sélections des EIP	14
7.1 Sélection du DGT (Diffusive Gradient in Thin-film)	14
7.2 Sélection du POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler).....	15
7.3 Sélection des membranes silicones (SR pour silicone rubber).....	15
8 Conditionnement et transport	16
9 Responsabilités du laboratoire en matière de réception des échantillons.....	17
9.1 Contrôles à réception	17
9.2 Délais de mise en analyse.....	18
10 Analyse	18
10.1 Recommandations générales pour assurer la fiabilité des analyses.....	18
10.2 Recommandations pour l'analyse des DGT.....	19
10.2.1 Méthode d'analyse des DGT	19
10.2.2 Contrôles qualité	21
10.2.3 Caractérisation des performances de la méthode	21
10.3 Recommandations pour l'analyse des POCIS.....	22
10.3.1 Qualification du lot avant mise en œuvre.....	22
10.3.2 Méthode d'analyse des POCIS.....	22
10.3.3 Paramètres complémentaires à déterminer : quantité de phase réceptrice	22
10.4.4. Effets matrices.....	22

10.3.5	Contrôles qualité	23
10.3.6	Caractérisation des performances de la méthode	23
10.4	Recommandations pour l'analyse des SR (MEMB-SIL-M823)	24
10.4.1	Sélection et niveau de dopage des PRC	24
10.4.2	Quantification du lot à réception du fournisseur et avant mise en œuvre	26
10.4.3	Méthode d'analyse des SR – exemple de la MEMB-SIL-M823	27
10.4.4.	Effets matrices	27
10.4.5	Contrôles qualité	28
10.4.6	Caractérisation des performances de la méthode	28
10.5	Analyses de confirmation	29
11	Expression des résultats	29
11.1	Fraction analysée	29
11.2	Résultats analytiques	30
11.2.1	DGT	30
11.2.2	POCIS	30
11.2.3	SR	30
11.2.4	Estimation des incertitudes	31
11.3	Validation des résultats avant transmission	31
12	Références	32
13	Liste des annexes	33
ANNEXES	34
ANNEXE 1	– Propositions couples EIP-paramètres avec constantes associées	34
ANNEXE 2	– Préparation et analyse des DGT au laboratoire	38
ANNEXE 3	– Préparation et analyse des POCIS-HLB au laboratoire	39
ANNEXE 4	– Préparation et analyse des POCIS-Gly au laboratoire	40
ANNEXE 5	– Préparation et analyse des membranes SR au laboratoire	41
ANNEXE 6	– Fiches méthodes EIP AQUAREF	44

Préambule

Les guides AQUAREF regroupent les recommandations techniques d'AQUAREF pour la réalisation des opérations d'échantillonnage et d'analyse dans les programmes de surveillance chimique liés à la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et la directive-cadre « stratégie pour le milieu marin » (DCSMM). Ils portent sur les eaux superficielles (eau, sédiment, biote) continentales et marines, les eaux souterraines et les eaux résiduaires urbaines et industrielles. Ils intègrent les dispositions de l'arrêté « surveillance » du 25 janvier 2010 modifié, de l'arrêté « agrément des laboratoires » du 26 juin 2023, de l'avis « limites de quantification » associé à celui-ci. Ils peuvent également être utilisés dans d'autres contextes de surveillance ou de diagnostic des milieux.

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

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

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

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

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

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

Les codes SANDRE indiqués sont applicables à la date de publication, mais susceptibles d'évolution ultérieure. Il appartient à l'utilisateur de vérifier leur actualisation sur le site internet du sandre.

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

Guides AQUAREF disponibles :

- <https://www.aquaref.fr/guides-recommandations-chimie>

Guides échantillonnage « milieu »

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

Guide conditionnement transport « biote »

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

Guides analyse « milieu »

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

Spécificité DROM

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

Guides eaux résiduaires

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

Guides échantillonneurs intégratifs Passifs (EIP)

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

1 Glossaire et définitions

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

DGT (Diffusive Gradients in Thin film ou Gradient diffusif en couche mince) : technique d'échantillonnage passif par laquelle un analyte du milieu de prélèvement se déplace à travers un milieu diffusif de faible épaisseur pour se fixer sur une phase spécifique des composés à déterminer (par exemple une résine chélatante pour laquelle les métaux di ou trivalents ont une forte affinité) [1].

EIP : échantillonneur intégratif passif

POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler ou échantillonneur intégratif pour les composés organiques polaires) : dispositif d'échantillonnage intégratif passif de composés organiques dont le coefficient de partage octanol/eau (log Kow) est généralement inférieur à 4 ; il est constitué d'une phase solide (adsorbant) comprise entre deux membranes microporeuses maintenues par deux anneaux en inox.

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

NOTE 1 : les taux de dissipation (pertes) des PRC servent à fournir des informations, de façon réciproque, sur la cinétique d'accumulation des polluants *in situ* [2].

NOTE 2 : ils permettent un étalonnage *in situ* de ces outils.

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

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

Échantillonnage passif : technique d'échantillonnage basée sur la diffusion d'un analyte du milieu échantillonné vers la phase réceptrice du dispositif d'échantillonnage passif à la suite d'une différence entre les potentiels chimiques de l'analyte dans les deux milieux : le flux net de l'analyte d'un milieu à l'autre se poursuit jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre les deux milieux ou jusqu'à ce que la période d'échantillonnage se termine [2].

Phase intégrative d'un échantillonnage passif : phase d'échantillonnage pendant laquelle la cinétique d'accumulation d'un analyte dans la phase réceptrice du dispositif d'échantillonnage passif est approximativement linéaire, et pendant laquelle l'accumulation du dispositif d'échantillonnage passif est proportionnelle à la concentration moyenne pondérée dans le temps d'un analyte donné dans l'environnement [2].

2 Généralités

Les guides échantillonnage Intégratif Passif (EIP) regroupent les recommandations techniques AQUAREF pour la mise en œuvre harmonisée des opérations d'échantillonnage, d'analyse et de calculs par les échantillonneurs intégratifs passifs dans le cadre des programmes de surveillance des masses d'eaux DCE ou plus largement de surveillance ou de diagnostic des milieux. Ces guides visent à garantir la qualité des données nécessaire à leur exploitabilité. L'arrêté surveillance du 26 avril 2022 modifiant l'arrêté « surveillance » du 25 janvier 2010 introduit les EIP comme support possible de surveillance pour la matrice eau pour l'évaluation des concentrations de substances en moyenne annuelle. Il précise que pour les métaux, cette surveillance par EIP ne concerne que les eaux littorales et que la liste des substances pour lesquelles cette possibilité est ouverte sera définie par une note ministérielle.

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

- Norme NF T 90-210 (2018) « Qualité de l'eau – Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire » [3].
- Norme NF ISO 11352 (2013) « Qualité de l'eau – Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité » [4].
- Norme XP T 90-214 (2018) « Qualité de l'eau – Caractérisation d'une méthode – Critères pour l'évaluation d'une méthode d'analyse pour la détermination de composés organiques multi-classes par spectrométrie de masse » [5].
- Norme NF EN ISO 5667-23 (2011) « Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 23 : Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface » [2].
- FD T90-012 (2021) « Qualité de l'eau – Dosage des métaux – Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince » [1].
- Guide des opérations d'échantillonnage EIP correspondant aux étapes 1 à 5 de la Figure 1 [6].

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

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

3 Chaîne de mesure EIP : rôles et responsabilités des acteurs

3.1 Cycle de mesure par échantillonnage intégratif passif

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

coordination et une communication renforcée entre les différents acteurs concernés (acteurs techniques : personnel des demandeur).

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

Une organisation simplifiée de la chaîne de mesure par EIP a été proposée par AQUAREF [7] et illustrée dans la Figure 2. Ce guide se base sur cette organisation notamment pour ce qui concerne les responsabilités réciproques entre deux acteurs techniques identifiés : 1/ l'organisme nommé « pilote », qui dans cette organisation est en charge à la fois de la coordination opérationnelle générale de l'opération et aussi des campagnes d'échantillonnage et 2/ le laboratoire.

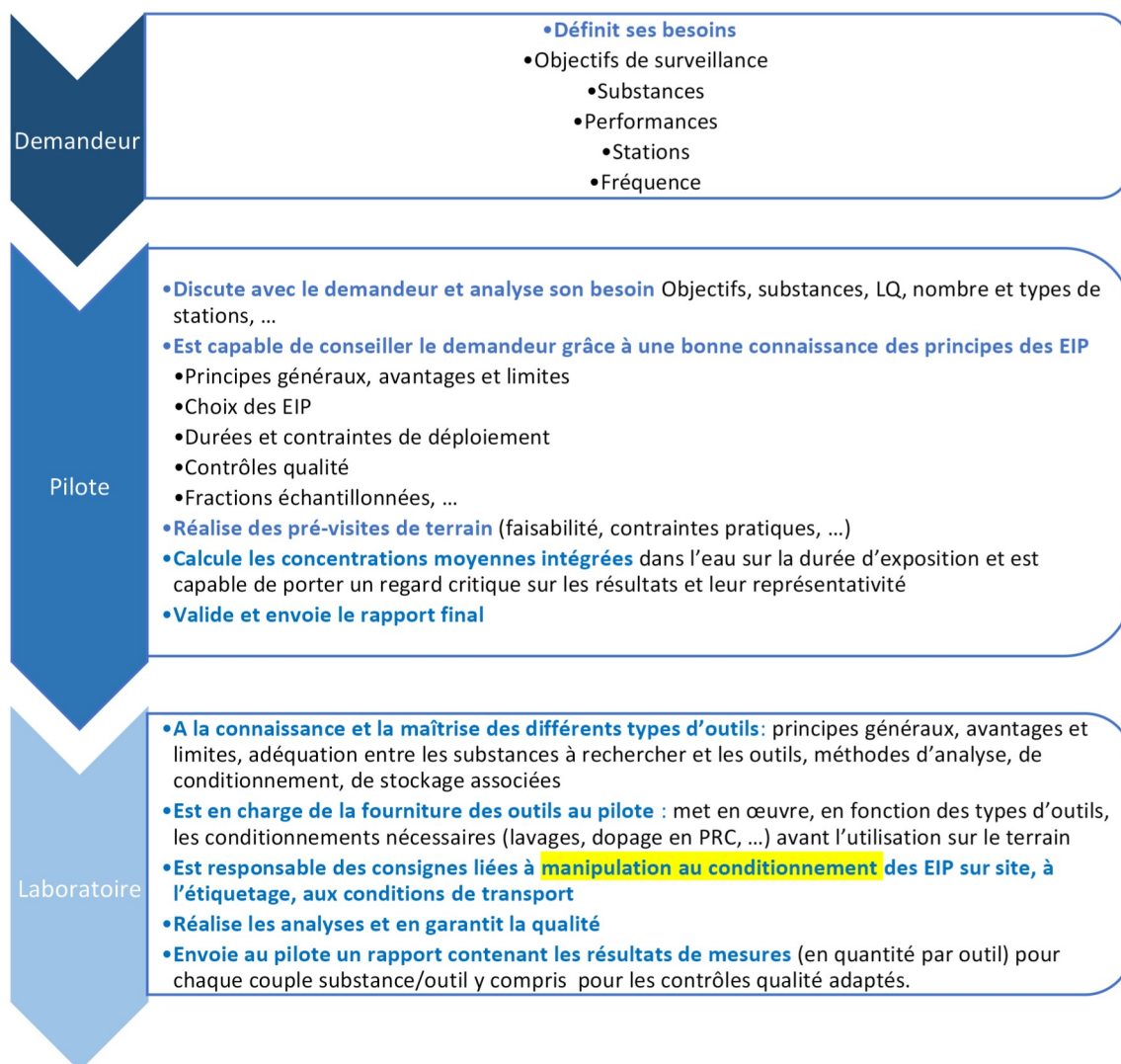


Figure 2 : Définition des rôles et responsabilités des acteurs de la chaîne de mesure EIP

Ce schéma présenté en Figure 2 ne doit pas être considéré comme le seul mode d'organisation possible. Il s'agit d'un exemple qui permet à la fois de lister les rôles et responsabilités importants pour la mise en place d'une surveillance par EIP et de les attribuer à 2 acteurs. D'autres types d'organisation basés sur des répartitions différentes des rôles et responsabilités sont envisageables (par exemple s'appuyant sur 3 acteurs techniques séparant « coordinateur des opérations techniques », « responsable terrain » et « laboratoire »). Les recommandations de ce document devront leur être adaptées.

4 Qualification, habilitation du personnel

Compte tenu du caractère récent de ces méthodes et de leur faible diffusion parmi les opérateurs, AQUAREF recommande qu'au moins une personne du laboratoire ait participé à une formation externe spécifique sur l'échantillonnage intégratif passif [8] ou bien puisse justifier d'une expérience spécifique dans le domaine.

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

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

5 Démarche qualité

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

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

- La traçabilité documentaire des opérations doit être assurée à toutes les étapes de la préparation de la campagne jusqu'à la restitution des données.

6 Responsabilités du laboratoire en matière d'échantillonnage

6.1 Responsabilité organisationnelle

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

Le laboratoire est responsable, en lien étroit avec le pilote :

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

6.2 Matériel à la charge du laboratoire et consignes associées

Le laboratoire doit :

- Mettre à disposition des opérateurs d'échantillonnage les EIP prêts à l'emploi en cohérence avec la stratégie d'échantillonnage définie avec le pilote.
- Le cas échéant mettre à disposition les supports de fixation des EIP.
- Mettre à la disposition des opérateurs d'échantillonnage les contenants destinés au stockage des EIP après exposition et le matériel nécessaire au conditionnement et transport des échantillons (glacières, blocs eutectiques, enregistreurs de température...). Ce dernier doit avoir la capacité de maintenir une température de transport de $5 \pm 3^\circ\text{C}$. Pour le suivi de la température pendant le transport, facultatif, plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre flacon, enregistreur. La méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence et sa performance doit être décrite.
- S'assurer que le matériel fourni (système de fixation, contenants, etc.) est exempt de contamination et adapté à l'usage visé.
- Les points spécifiques sur lesquels doivent porter les contrôles et les modalités de détermination seront détaillés dans les parties dédiées à chaque type d'EIP dans les paragraphes suivants.
- Assurer l'identification précise des EIP fournis au regard des types d'EIP (ex : DGT Chelex vs DGT Ferrihydrite (oxyde de fer) (DGT Ox Fer) ou encore POCIS-HLB vs POCIS-GLY) et/ou des paramètres ou filières analytiques. Cette identification devra permettre une parfaite

traçabilité depuis le départ du laboratoire, en passant par l'exposition puis par le retour au laboratoire.

- Fournir aux opérateurs d'échantillonnage, avant le début de la campagne d'échantillonnage, les consignes liées aux EIP (type, nombre, répliqués, blancs) et aux contenants (étiquetage, nature, volume, mode de manipulation) les consignes pour l'étiquetage, le conditionnement des échantillons avant déploiement et sur site, le rinçage et nettoyage des EIP et les consignes liées aux conditions de transport.
- Fournir le cas échéant le matériel et les consignes nécessaires à la réalisation de contrôle qualité terrain comme des blancs terrain ou des répliqués (EIP et contenants supplémentaires, ...).

7 Sélections des EIP

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

AQUAREF propose les couples substances-EIP en Annexe 1, sur la base de l'étude de démonstration AQUAREF 2016-2018 [9]. Cette liste est non exhaustive et pourra être complétée dans le futur par l'acquisition de données expérimentales en laboratoire ou sur le terrain.

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

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

7.1 Sélection du DGT (Diffusive Gradient in Thin-film)

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 pores). Il induit des vitesses de diffusion différentes vers la résine ainsi qu'une limitation de la diffusion de certains complexes de grande taille.
- L'épaisseur du gel.
- Le type de résine.
- La surface de contact (surface active en contact avec le milieu d'exposition).

Ces informations sont précisées dans la norme FD-T 90-012 [1].

Le Tableau 1 présente les outils utilisés par AQUAREF lors de l'étude de démonstration ainsi que leurs caractéristiques principales et les codes SANDRE définis.

Tableau 1 : Codes support SANDRE des EIP-DGT

SANDRE		Spécifications			
Code Support		Nature du gel diffusif (épaisseur)	Nature de la membrane (diamètre des pores)	Nature de la phase réceptrice	Surface
89	DGT-CHELEX-OP	Agarose et polyacrylamide mixé (0,8 mm)	PES (0,45 µm)	Chelex 100®	3,14 cm ²
90	DGT-OXFE-OP	Agarose et polyacrylamide mixé (0,8 mm)	PES (0,45 µm)	Oxyde de fer	3,14 cm ³

7.2 Sélection du POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

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

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

Le Tableau 2 présente les outils utilisés par AQUAREF lors de l'étude de démonstration ainsi que leurs caractéristiques principales et les codes SANDRE définis.

Tableau 2 : Codes support SANDRE des EIP-POCIS

SANDRE		Spécifications			Composés échantillonnés
Code Support		Nature de la phase réceptrice	Nature de la membrane (diamètre des pores)	Ratio surface / quantité de phase	
86	POCIS-HLB	HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), granulométrie 60 µm	PES (0,1 µm)	$200 \pm 15\% \text{ cm}^2/\text{g}$	Composés organiques polaires
87	POCIS-Gly	MIP-Glyphosate (Polymère à empreinte moléculaire)	PES (0,1 µm*)	$220\text{-}230 \text{ cm}^2/\text{g}$	Glyphosate [1506] et son métabolite AMPA [1907]

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

7.3 Sélection des membranes silicones (SR pour silicone rubber)

A l'heure actuelle, il n'existe pas de fournisseurs commerciaux de membrane silicones (SR) prêtes à l'usage. Des offres de service existent, proposées par les organismes de recherche européens (NIVA, RECETOX, ...) mettant à disposition des SR dopées en PRC « à la demande ». La phase brute silicone, sous forme de rouleaux, est également disponible et demande ensuite la mise en place d'étapes de nettoyage, découpage, préparation et dopage en PRC avant utilisation.

En cas d'achat de la phase brute silicone, il faut prendre en compte la nature du polymère, qui influe sur les coefficients de partage à appliquer. Il est donc nécessaire d'indiquer la référence exacte du

fournisseur, dont l'épaisseur de la feuille silicone. AQUAREF recommande l'utilisation des membranes SSP-M823 de 250 µm d'épaisseur.

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

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

Le Tableau 3 présente les outils utilisés par AQUAREF lors de l'étude de démonstration ainsi que leurs caractéristiques principales et les codes SANDRE définis.

Tableau 3 : Codes support SANDRE des EIP-SR

SANDRE		Spécifications			
Code Support		Nature de la membrane	Épaisseur membrane	Longueur membrane	Surface membrane
92	MEMB-SIL-M823	Membranes en polydiméthylsiloxane (PDMS) de référence SSP-M823	250 µm	80 à 100 cm	300 cm ²

8 Conditionnement et transport

Il est impératif d'utiliser des contenants adaptés pour garantir que les EIP sont maintenus à l'abri de toute contamination, pendant le stockage et le transport jusqu'au site de déploiement et jusqu'au laboratoire après récupération.

Le Tableau 4 propose une liste de contenants pour le stockage et le transport des EIP en fonction de différents paramètres. La liste des paramètres listés dans le Tableau 4, pour lesquels des spécifications sont fournies, est non-exhaustive. Si le laboratoire propose d'autres contenants que ceux du tableau ci-dessus, il devra justifier que ce contenant n'impacte pas la fiabilité des données (à partir de données bibliographiques ou expérimentales).

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

Dès le conditionnement et pendant toute la durée de l'acheminement jusqu'au laboratoire d'analyses, les échantillons doivent être placés à l'obscurité, dans une enceinte isotherme propre, et équipée d'un système permettant de caler les EIP. L'enceinte doit être réfrigérée à $5 \pm 3^\circ\text{C}$ préalablement à l'introduction des échantillons et être équipée du matériel nécessaire pour maintenir la température de l'enceinte frigorifique à $5 \pm 3^\circ\text{C}$. La température interne de l'enceinte doit être contrôlée et enregistrée à chaque reconditionnement de l'enceinte. Les POCIS-GLY peuvent également être stockés et transportés avant déploiement à température ambiante. Il sera alors essentiel de vérifier maintien de l'humidité de l'outil. Le pilote doit être informé immédiatement dès lors que la température de

consigne est dépassée. L'organisme en charge doit mettre en place les actions correctives pour éviter ces dépassements.

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

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

9 Responsabilités du laboratoire en matière de réception des échantillons

9.1 Contrôles à réception

Le laboratoire doit effectuer un contrôle des échantillons à réception lors de l'enregistrement. Ce contrôle porte sur l'intégrité des membranes EIP (membrane non déchirée, par exemple) et leur propreté, leur nombre, la conformité de l'identification des EIP et des contenants, du délai entre le retrait des EIP (fin des opérations de déploiement) et la réception et de la température de l'enceinte frigorifique ($5 \pm 3^\circ\text{C}$). En effet, bien que le respect de critères stricts de température soit moins critique que les échantillons d'eaux, ce paramètre doit cependant faire l'objet d'un suivi. Le contrôle effectué par le laboratoire doit être enregistré.

Dans le cas de l'intégrité des EIP, le point d'attention porte :

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

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

En cas de non-respect de la consigne pour la température de l'enceinte, le laboratoire associera les résultats d'analyse d'un code commentaire indiquant le non-respect de la consigne et la valeur de la

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

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

9.2 Délais de mise en analyse

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

- Le stockage à une température de -18 °C pour les SR MEMB-SIL-M823 et les POCIS-HLB et à une température de $3 \pm 2\text{ °C}$ pour les DGT et les POCIS-Gly.
- Le démontage des EIP et l'élution/extraction de la phase réceptrice ou membrane.

AQUAREF propose de démarrer la mise en analyse au plus tard :

- Pour les DGT, au plus tard dans les 15 jours suivant la fin de la période d'exposition afin d'éviter l'assèchement du gel et faciliter le démontage.
- Pour les MEMB-SIL-M823, dans les 3 mois suivant la fin de la période d'exposition.
- Pour les POCIS-HLB, dans les 30 jours suivant la fin de la période d'exposition.
- Pour les POCIS-Gly, dans les 48 heures suivant la fin de la période d'exposition.

Un délai de mise en analyse plus long peut être accepté sous réserve que la stabilité du paramètre soit démontrée (preuve documentaire² ou expérimentale) et que ce délai n'ait pas d'autre impact sur la fiabilité des analyses. Le laboratoire doit communiquer ces informations au pilote.

10 Analyse

10.1 Recommandations générales pour assurer la fiabilité des analyses

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

- Le laboratoire s'engage à réaliser les analyses dans le respect des prescriptions des normes NF, EN ou ISO lorsqu'elles existent et répondent aux performances analytiques décrites dans le cahier des charges. La norme NF EN ISO 5667-23 ne peut pas être revendiquée pour l'analyse [2].
- Les méthodes d'analyse EIP utilisées par le laboratoire soient adaptées à partir de méthodes pour lesquelles le laboratoire d'analyses est accrédité/agréé.
- Pour les EIP, le laboratoire utilise des protocoles fournis par le fabricant ou le fournisseur ou ceux fournis dans le présent guide. Si le laboratoire analyse un couple paramètre/EIP non

² Textes de référence, travaux AQUAREF, ...

décrit dans ce guide, AQUAREF conseille d'utiliser les protocoles détaillés dans les publications révisées par les pairs. Des protocoles opératoires ou des fiches méthodes sont proposés par AQUAREF et peuvent servir de base pour développer des méthodes d'analyse d'EIP. Elles sont listées en Annexe 2-6.

- Afin de limiter les risques de contaminations, AQUAREF recommande que le laboratoire mette en œuvre les mêmes procédures que celles existant pour l'analyse des paramètres visés par l'étude dans les autres matrices de surveillance, au besoin en adaptant la fréquence de suivi. Le laboratoire veillera à ne pas stocker les EIP avant et après déploiement dans des lieux de stockage d'échantillons potentiellement très contaminés.
- Les performances des méthodes de mesure EIP seront établies en suivant les principes de la norme NF T90-210 lorsque cela est techniquement possible ou en suivant certaines recommandations du présent guide notamment pour la détermination des limites de quantification [3]. Le laboratoire pourra également consulter les recommandations AQUAREF pour garantir la qualité des données de surveillance par échantillonnage passif [7].
- Les principales caractéristiques à déterminer pour évaluer les performances d'une méthode EIP sont les suivantes : adéquation du modèle d'étalonnage, répétabilité, fidélité intermédiaire, limite de quantification, rendement, spécificité et incertitudes.
- Le laboratoire précise sa politique quant à la correction des résultats par le rendement d'extraction pour les composés organiques et par les blancs (POCIS, SR). Pour les DGT, la correction par le facteur d'élution (f_e) est obligatoire.
- Dès lors qu'elles existent, le laboratoire doit participer à des comparaisons interlaboratoires (CIL) de type essais d'aptitude pour les EIP et paramètres revendiqués. Cependant, les CIL sont rares à l'exception des essais QUASIMEME sur les SR/POCIS. De même, il n'existe à ce jour aucun matériau de référence certifié (MRC) permettant de démontrer l'exactitude des méthodes EIP mises en œuvre. En l'absence d'outils du contrôle de la qualité, le laboratoire doit mettre en place une politique de contrôles qualité supplémentaires par exemple en organisant des comparaisons avec un autre laboratoire ou en analysant dans chaque série un contrôle positif (ex. EIP dopé).
- L'ensemble de ces éléments techniques doit être repris et justifié dans un document synthétique.
- Le laboratoire signale au pilote préalablement à la campagne d'analyse concernée toutes modifications des méthodes d'analyse ou de leurs performances, notamment limites de quantification, ou tout élément demandé par celui-ci.

10.2 Recommandations pour l'analyse des DGT

AQUAREF recommande de se conformer à la norme FD-T 90-012 qui comprend la préparation et la manipulation des DGT avant et après exposition, l'analyse, les contrôles qualité et des éléments concernant la vérification des performances analytiques [1]. Seuls quelques éléments de cette norme sont repris ici. Bien que cette norme spécifie un mode opératoire mettant en œuvre des DGT-CH, son domaine d'application peut être élargi à d'autres types d'outils notamment les DGT-FH sous réserve de respecter les principes décrits.

10.2.1 Méthode d'analyse des DGT

La méthode repose sur une première étape d'élution de la résine chélatante suivie par une analyse instrumentale.

Préparation des DGT

Plusieurs protocoles d'élution peuvent être mis en œuvre selon les recommandations des fournisseurs. Un exemple de protocole détaillé concernant l'étape d'élution est fourni en Annexe 2. Cette étape du protocole est caractérisée en général par un paramètre appelé facteur d'élution f_e . Il représente le rendement d'extraction de l'analyte depuis la résine vers la solution et dépend du type de protocole d'extraction utilisé (concentration et volume d'acide, temps d'agitation, nature du métal).

Dans le cadre de l'exercice de démonstration organisé en 2018 par AQUAREF, une élution avec un volume compris entre 1 et 2,5 mL de HNO₃ 1M pendant 24 heures à température ambiante a été effectuée. Dans ces conditions, les f_e du tableau ci-dessous peuvent être utilisés. Concernant l'arsenic et le sélénium notamment, le f_e déterminé est faible. L'utilisation d'autres acides ou d'acides plus concentrés permet d'accéder à des facteurs d'élution plus élevés et donc meilleurs pour la qualité des résultats. Pour l'utilisation d'autres outils DGT et/ou d'autres méthodes d'élution, on pourra se référer au site www.dgtresearch.com pour obtenir les facteurs d'élution correspondant.

AQUAREF recommande que le laboratoire vérifie, au besoin par une méthode simplifiée (cf. FD T90-012 paragraphe 9.5.2 [1]), ces f_e avant mise en œuvre de la méthode.

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

Paramètre	SANDRE	DGT	f_e (pour une élution HNO ₃ 1 M)
Aluminium	1370	DGT Chelex	0,8
Antimoine	1376	DGT Ox Fer	0,8
Arsenic	1369	DGT Ox Fer	0,4
Baryum	1396	DGT Chelex	0,8
Béryllium	1377	DGT Chelex	1
Cadmium	1388	DGT Chelex	1
Cobalt	1379	DGT Chelex	0,8
Cuivre	1392	DGT Chelex	0,8
Fer	1393	DGT Chelex	0,7
Manganèse	1394	DGT Chelex	0,8
Molybdène	1395	DGT Ox Fer	0,8
Nickel	1386	DGT Chelex	0,8
Plomb	1382	DGT Chelex	0,8
Sélénium	1385	DGT Ox Fer	0,2
Uranium	1361	DGT Chelex	0,8
Vanadium	1384	DGT Ox Fer	0,8
Zinc	1383	DGT Chelex	0,8

Analyse instrumentale

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

10.2.2 Contrôles qualité

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

10.2.3 Caractérisation des performances de la méthode

Les recommandations et propositions formulées ci-dessous s'appuient sur la norme FD T90-012 [1].

Limite de quantification

Cas des paramètres pour lesquels les blancs laboratoire sont positifs

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

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

$$LQ = M_{Blancs} + 10 \times ET_{Blancs}$$

Avec M_{Blancs} , la moyenne des blancs et ET_{Blancs} , l'écart-type des blancs.

Cas des paramètres pour lesquels les blancs laboratoire sont négatifs

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

Taux de récupération (justesse)

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

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

Fidélité

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

10.3 Recommandations pour l'analyse des POCIS

10.3.1 Qualification du lot avant mise en œuvre

Si le fournisseur ne délivre aucun élément de caractérisation des POCIS, AQUAREF propose que le laboratoire qualifie, par une procédure simplifiée sur un triplicat POCIS, chaque nouveau lot avant mise en œuvre. Le principe repose sur la mise en œuvre d'une extraction sur phase solide (SPE) sur la phase réceptrice du POCIS.

La méthodologie suivante est proposée :

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

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

10.3.2 Méthode d'analyse des POCIS

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

10.3.3 Paramètres complémentaires à déterminer : quantité de phase réceptrice

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

10.3.4 Effets matrices

Des effets de matrice sont communément rencontrés dans les analyses ultra-traces dans le cadre de la surveillance de la qualité des eaux. Ils peuvent être particulièrement exacerbés lors de l'analyse de POCIS. En effet, l'outil concentre les composés d'intérêt et permet de réaliser les analyses à des concentrations plus hautes. Cependant d'autres éléments constitutifs de la matrice, notamment les

matières organiques dissoutes dans l'eau, peuvent également être concentrés dans l'outil au cours de l'exposition dans le milieu, et générer des effets de matrice importants lors des analyses.

Pour maîtriser ces effets de matrices, AQUAREF recommande :

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

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

$$\left(\left(A_{POCIS\ dopé} - A_{POCIS\ non\ dopé} \right) - A_{étalon} \right) / A_{étalon} \times 100$$

Avec $A_{POCIS\ dopé}$, l'abondance du paramètre dans l'extrait POCIS dopé post extraction ; $A_{POCIS\ non\ dopé}$, l'abondance du paramètre dans l'extrait POCIS non dopé ; $A_{étalon}$, l'abondance du paramètre dans un point étalon dopé avec la même quantité que l'échantillon POCIS dopé post extraction

10.3.5 Contrôles qualité

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

10.3.6 Caractérisation des performances de la méthode

Les recommandations et propositions formulées ci-dessous s'appuient sur la norme FD T90-012 [1].

Limite de quantification

Cas des paramètres pour lesquels les blancs laboratoire sont positifs

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

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

$$LQ = M_{Blancs} + 10 \times ET_{Blancs}$$

Avec M_{Blancs} , la moyenne des blancs et ET_{Blancs} , l'écart-type des blancs.

Cas des paramètres pour lesquels les blancs laboratoire sont négatifs

Pour les paramètres pour lesquels il n'y a pas de quantification dans les blancs, AQUAREF propose que la LQ soit déterminée en suivant les plans d'expérience et la définition (EMA 60%) de la NF T 90-210 et en appliquant le protocole proposé pour la qualification du lot avant mise en œuvre [3]. Si des effets matriciels importants demeurent, le laboratoire devra le prendre en compte dans l'estimation de sa LQ.

Taux de récupération (justesse)

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

Fidélité

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

10.4 Recommandations pour l'analyse des SR (MEMB-SIL-M823)

10.4.1 Sélection et niveau de dopage des PRC

Concernant la sélection et le niveau de dopage des composés de référence et de performance (PRC), AQUAREF recommande de suivre les recommandations ci-dessous, issues en partie de la norme NF EN ISO 5667-23 [2].

Sélection des PRC

Lorsqu'il est possible d'utiliser des PRC, il faut sélectionner les composés appropriés en fonction des composés à échantillonner. Étant donné qu'il n'est pas possible d'utiliser un analogue marqué de chaque composé à échantillonner, l'objectif est de sélectionner les composés de manière à couvrir la gamme de Kow des composés à échantillonner afin de permettre idéalement une élimination de 20 % à 50 % des PRC dopés dans la phase réceptrice sur la période d'exposition. La valeur de 15 jours d'exposition a été sélectionnée pour faciliter une exposition simultanée des différents outils, mais les membranes silicone peuvent être déployées sur une plus grande période (plusieurs mois).

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

AQUAREF propose l'usage des PRC qui ont été éprouvés dans le cadre de l'exercice de démonstration RSP-EIP (période de 15 j d'exposition), indiqués dans la colonne « Démo RSP » dans le Tableau 6. Il est possible d'utiliser d'autres PRC, dont certains sont également indiqués dans le Tableau 6 mais ils n'ont pas été testés dans le cadre d'AQUAREF.

Tableau 6 : Liste de PRC pour les SR

Nom du paramètre	Définition du paramètre	Code Sandre	Démo RSP
PRC-PCB 10	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 10 (composé de formule chimique $C_{12}H_8Cl_2$) au cours du processus de déploiement <i>in situ</i> d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $(Quantité_{EIP\ référence} - Quantité_{EIP\ exposé}) / Quantité_{EIP\ référence} \times 100$	8529	X
PRC-PCB 14	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 14 (composé de formule chimique $C_{12}H_8Cl_2$) au cours du processus de déploiement <i>in situ</i> d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $(Quantité_{EIP\ référence} - Quantité_{EIP\ exposé}) / Quantité_{EIP\ référence} \times 100$	8552	X
PRC-PCB 104	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 104 (composé de formule chimique $C_{12}H_5Cl_5$) au cours du processus de déploiement <i>in situ</i> d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $(Quantité_{EIP\ référence} - Quantité_{EIP\ exposé}) / Quantité_{EIP\ référence} \times 100$	8550	X
PRC-PCB 112	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 112 (composé de formule chimique $C_{12}H_5Cl_5$) au cours du processus de déploiement <i>in situ</i> d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $(Quantité_{EIP\ référence} - Quantité_{EIP\ exposé}) / Quantité_{EIP\ référence} \times 100$	8551	
PRC-PCB 145	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 145 (composé de formule chimique $C_{12}H_4Cl_6$) au cours du processus de déploiement <i>in situ</i> d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $(Quantité_{EIP\ référence} - Quantité_{EIP\ exposé}) / Quantité_{EIP\ référence} \times 100$	8553	X
PRC-PCB 204	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 204 (composé de formule chimique $C_{12}H_2Cl_8$) au cours du processus de déploiement <i>in situ</i> d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $(Quantité_{EIP\ référence} - Quantité_{EIP\ exposé}) / Quantité_{EIP\ référence} \times 100$	8554	
PRC-PCB 29	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 29 (composé de formule chimique $C_{12}H_7Cl_3$) au cours du processus de déploiement <i>in situ</i> d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $(Quantité_{EIP\ référence} - Quantité_{EIP\ exposé}) / Quantité_{EIP\ référence} \times 100$	8555	

Nom du paramètre	Définition du paramètre	Code Sandre	Démo RSP
PRC-PCB 55	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 55 (composé de formule chimique $C_{12}H_6Cl_4$) au cours du processus de déploiement <i>in situ</i> d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $\frac{(Quantité_{EIP\ référence} - Quantité_{EIP\ exposé})}{Quantité_{EIP\ référence}} \times 100$	8556	X
PRC-PCB 78	Pourcentage de perte du PRC (composé de référence et de performance) se rapportant au PCB 78 (composé de formule chimique $C_{12}H_6Cl_4$) au cours du processus de déploiement <i>in situ</i> d'un échantillonneur intégratif passif (EIP) selon la formule : $\frac{(Quantité_{EIP\ référence} - Quantité_{EIP\ exposé})}{Quantité_{EIP\ référence}} \times 100$	8557	X

Niveau de dopage

Concernant le niveau de dopage des PRC dans les échantillonneurs, AQUAREF recommande de doper à minimum $50 \times LQ$ du laboratoire et, dans le cas où les PRC du Tableau 6 sont utilisés, en respectant les proportions relatives entre les PRC présentés dans le Tableau 6. Le Tableau 7 présente les rapports relatifs de concentrations en PRC par rapport au PCB 10 à cibler dans le dopage des SR. Les concentrations initiales devront permettre de quantifier à minima 10 % de la concentration initiale après déploiement.

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

	Rapport 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

10.4.2 Quantification du lot à réception du fournisseur et avant mise en œuvre

Si la SR (MEMB-SIL-M823) est achetée, AQUAREF recommande que le laboratoire obtienne de la part du fournisseur les éléments concernant le protocole de nettoyage, les conditions de stockage, le délai optimal de stockage avant mise en œuvre et les niveaux de concentration (associés à la dispersion) des PRC du lot considéré.

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

En l'absence de complétude des informations fournies et considérant le fort impact du blanc SR sur l'exploitabilité des résultats, AQUAREF préconise un contrôle à réception du lot. Si la SR dopée en PRC est produite par le laboratoire, les mêmes éléments seront nécessaires et réalisés systématiquement par le laboratoire pour qualifier le lot. Ces vérifications des niveaux de concentration en PRC et de la valeur des blancs sont réalisées par l'analyse d'un triplicat de SR par lot.

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

Critères d'acceptation :

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

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

10.4.3 Méthode d'analyse des SR – exemple de la MEMB-SIL-M823

Des exemples de protocoles pour la MEMB-SIL-M823 pour différentes classes de contaminants sont fournis en Annexe 5.

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

10.4.4 Effets matrices

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

Pour caractériser et maîtriser ces effets matrices, AQUAREF recommande :

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

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

$$\left(\left(A_{SR \text{ dopé}} - A_{SR \text{ non dopé}} \right) - A_{\text{étalon}} \right) / A_{\text{étalon}} \times 100$$

Avec $A_{SR\text{ dopé}}$, l'abondance du paramètre dans l'extrait SR dopé post extraction ; $A_{SR\text{ non dopé}}$, l'abondance du paramètre dans l'extrait SR non dopé ; $A_{\text{étalon}}$, l'abondance du paramètre dans un point étalon dopé avec la même quantité que l'échantillon SR dopé post extraction

10.4.5 Contrôles qualité

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

10.4.6 Caractérisation des performances de la méthode

Deux groupes de composés sont à considérer dans la validation :

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

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

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

Limite de quantification

Cas des paramètres pour lesquels les blancs laboratoire sont positifs

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

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

$$LQ = M_{\text{Blancs}} + 10 \times ET_{\text{Blancs}}$$

Avec M_{Blancs} , la moyenne des blancs et ET_{Blancs} , l'écart-type des blancs.

Cas des paramètres pour lesquels les blancs laboratoire sont négatifs

Pour les paramètres pour lesquels il n'y a pas de quantification dans les blancs, AQUAREF propose que la LQ soit déterminée en suivant les plans d'expérience et la définition (EMA 60%) de la NF T 90-210 [3] et en appliquant le protocole proposé pour la qualification du lot avant mise en œuvre. Si des effets matriciels importants demeurent, le laboratoire devra le prendre en compte dans l'estimation de sa LQ. Si des effets matriciels importants demeurent, le laboratoire devra les prendre en compte dans l'estimation de sa LQ. AQUAREF propose de recourir à un étalonnage en matrice extraite si ces effets ne peuvent pas être suffisamment maîtrisés.

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

Taux de récupération (justesse)

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

Fidélité

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

10.5 Analyses de confirmation

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

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

11 Expression des résultats

11.1 Fraction analysée

La fraction analysée pour chaque type d'EIP correspond à l'extrait de sa phase réceptrice. Les codes Sandre associés aux fractions analysées pour chaque EIP sont indiqués dans le Tableau 8.

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

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

11.2 Résultats analytiques

11.2.1 DGT

La masse de métal M (ng) accumulée dans la résine d'un DGT est donnée par la relation :

$$M = C_e \times (V_1 + V_g) \times fe$$

Avec :

C_e , la concentration en métal dans l'éluat ($\mu\text{g/L}$) déterminée après analyse (il s'agit de la concentration mesurée par la technique analytique et corrigée du facteur de dilution de l'éluat ;

V_1 , le volume d'éluant utilisé (mL) ;

V_g , le volume du gel de diffusion (mL) soit donné par le fournisseur soit estimé ou mesuré par le laboratoire ;

fe , le facteur d'éluat donné par le fournisseur du dispositif d'échantillonnage, le présent guide ou estimé/vérifié par le laboratoire.

11.2.2 POCIS

La masse M de composé organique accumulée sur la phase réceptrice d'un POCIS exprimée en ng [457] ou μg [128] est calculée selon le principe général :

$$M = C_e \times V_1 \times fc \times R$$

Avec C_e , concentration dans l'extrait injecté (ng/L) ; V_1 , le volume de reprise (L) ; fc , le facteur de reconcentration et R , le rendement d'extraction pour le composé (%).

Données complémentaires indispensables aux calculs : Quantité de phase réceptrice extraite exprimée en gramme [42]

11.2.3 SR

La masse M de composé organique accumulée sur SR exprimée en ng [457] ou μg [128] est calculée selon le principe général :

$$M = C_e \times V_1 \times fc \times R$$

Avec C_e , concentration dans l'extrait injecté (ng/L) ; V_1 , le volume de reprise (L) ; fc , le facteur de reconcentration ; R , le rendement d'extraction pour le composé (%)

Données complémentaires indispensables aux calculs : Quantité de phase réceptrice extraite exprimée en gramme [42]

Le pourcentage de perte du PRC, exprimé en pourcentage [243], se calcule selon la formule :

$$\left(\text{Quantité}_{EIP \text{ référence}} - \text{Quantité}_{EIP \text{ exposé}} \right) / \text{Quantité}_{EIP \text{ référence}} \times 100$$

11.2.4 Estimation des incertitudes

Le résultat de mesure en quantité par EIP doit être rapporté avec l'incertitude associée, déterminée avec un facteur d'élargissement $k = 2$. À ce stade de développement des EIP, AQUAREF propose d'estimer l'incertitude de manière simplifiée à minima en considérant les données de fidélité intermédiaire et de rendement. Le logiciel MUKit, développé par le SYKE, est un logiciel d'estimation des incertitudes en accord avec les prescriptions de la norme NF ISO 11352 [4] qui peut aider le laboratoire dans cette démarche d'estimation simplifiée. Un tutoriel en français permettant d'aider à sa prise en main est disponible [10].

11.3 Validation des résultats avant transmission

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

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

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

- L'identification de l'échantillon comprenant :
 - la référence de l'échantillon au laboratoire ;
 - la date et l'heure de réception des échantillons au laboratoire ;
 - la température de l'enceinte à réception au laboratoire.
- Le support.
- La fraction analysée.
- La date de mise en analyse; AQUAREF recommande de consigner cette information dans le champ « Date d'analyse ».
- La méthode d'analyse.
- Les commentaires (indiquer les difficultés analytiques rencontrées, interférences, pertes d'intégrité de l'EIP, etc.).
- Le résultat de l'analyse; à savoir pour chaque type EIP :
 - DGT : la quantité mesurée pour chaque paramètre ;
 - POCIS : la quantité mesurée pour chaque paramètre et la quantité de la fraction analysée (phase réceptrice) ;
 - SR : la quantité mesurée pour chaque paramètre, le pourcentage de perte paramètre PRC et la quantité de la fraction analysée (phase réceptrice).
- La traçabilité de chaque résultat doit être garantie, en garantissant l'identification des éventuels répliqués.
- L'incertitude analytique sur le résultat (avec un facteur d'élargissement $k = 2$).
- L'unité du résultat.
- Le code remarque (dans le cas des échanges EDILABO).
- La limite de quantification (exprimée dans la même unité que le résultat).

- Toute réserve émise au sujet du résultat de l'analyse, notamment en cas de perte de masse d'adsorbant ou perte d'intégrité de l'EIP lors du contrôle à réception (à sec pour DGT, altération membrane pour POCIS par exemple).
- La mention « Analyse confirmée », le cas échéant.

12 Références

Les documents ci-dessous sont à prendre en considération.

Référence	Libellé	Accessible sous
1	FD T90-012 : Qualité de l'eau Dosage des métaux : Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince	AFNOR
2	NF EN ISO 5667-23 (2011) - Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 23 : lignes directrices pour l'échantillonnage intégratif passif dans les eaux de surface	AFNOR
3	NF T 90-210 (2018) « Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire»	AFNOR
4	NF ISO 11352 (2013) « Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité	AFNOR
5	NF EN ISO 21253-1 (2018) « Qualité de l'eau - Caractérisation d'une méthode - Critères pour l'évaluation d'une méthode d'analyse pour la détermination de composés organiques multi-classes par spectrométrie de masse ».	AFNOR
6	Guide des opérations d'échantillonnage par EIP en cours d'eau et eau littorale	https://www.aquaref.fr/chimie/eip-echantillonnage-integratif-passif
7	JP. Ghestem, A. Togola, S. Lardy-Fontan, N. Guigues, C. Tixier, A. Larose, C. Miège – Recommandations pour garantir la qualité des données de surveillance par échantillonnage passif – Rapport AQUAREF 2015 – 45 p	https://www.aquaref.fr/recommandations-garantir-qualite-donnees-surveillance-echantillonnage-passif
8	Supports de formation EIP (F0 à F3), élaborés en 2017-2018	https://www.aquaref.fr/chimie/eip-echantillonnage-integratif-passif
9	B. Mathon, A. Togola, N. Mazzella, S. Lardy-Fontan, A. Dabrin, I. Allan, JP. Ghestem, C. Tixier, J-L. Gonzalez, L. Dherret, A. Yari, L. Richard, A. Moreira, M. Eon, B. Delest, E. Noel-Chery, M. El Mossaoui, E. Alasonati, C. Miège, – Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance des milieux aquatiques – Campagnes in situ mises en oeuvre - Rapport AQUAREF 2017 – 23 p. + Annexe	https://www.aquaref.fr/surveillance-prospective-evaluation-pertinence-echantillonneurs-integratifs-passifs-eip-surveillance
10	J.Cabillic- G.Labarraque– Estimation des incertitudes selon la norme NF ISO 11352– Note d'application sur le logiciel Mukit, AQUAREF 2013 – 27 pages.	https://www.aquaref.fr/estimation-incertitudes-selon-norme-nf-iso-11352-note-application-logiciel-mukit

13 Liste des annexes

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

ANNEXES

ANNEXE 1 – Propositions couples EIP-paramètres avec constantes associées

Propositions pour les éléments métalliques – DGT

Code SANDRE	Paramètre	DGT-CHELEX-OP	DGT-OXFE-OP	Coefficient de Diffusion à 25°C en cm ² .s ⁻¹	LQ max recommandées en masse dans l'outil (µg)	LQ max recommandées en concentration dans l'eau (µg/l)
1369	Arsenic (As)		✓	0,00000526	0,010	0,06
1370	Aluminium (Al)	✓		0,00000475	0,040	5
1376	Antimoine (Sb)		✓	0,00000546	0,010	0,1
1379	Cobalt (Co)	✓		0,00000594	0,002	0,1
1382	Plomb (Pb)	✓		0,00000803	0,008	0,05
1383	Zinc (Zn) (1)	✓		0,00000608	0,040	2
1384	Vanadium (V)		✓	0,00000666	0,020	0,2
1385	Sélénium (Se)		✓	0,00000583	0,040	0,2
1386	Nickel (Ni)	✓		0,00000577	0,020	0,1
1388	Cadmium (Cd)	✓		0,00000609	0,0004	0,002
1392	Cuivre (Cu)	✓		0,00000623	0,010	0,2
1393	Fer (Fe)	✓		0,00000611	0,050	2
1394	Manganèse (Mn)	✓		0,00000585	0,020	0,5
1395	Molybdène (Mo)		✓	0,00000600	0,020	0,2

Propositions pour les micropolluants organiques – POCIS

Code SANDRE	Paramètre	Type de POCIS	R _s (L/j)	LQ max recommandée en masse dans l'outil (µg)	LQ max recommandée en concentration dans l'eau (µg/l)
1101	Alachlore	HLB	0,23	0,02	0,006
1107	Atrazine	HLB	0,24	0,01	0,003
1108	Atrazine deséthyl	HLB	0,21	0,01	0,003
1109	Atrazine deisopropyl	HLB	0,18	0,01	0,004
1129	Carbendazim	HLB	0,3	0,005	0,001
1136	Chlortoluron	HLB	0,22	0,03	0,01
1175	Diméthoate	HLB	0,2	0,03	0,01
1177	Diuron	HLB	0,2	0,03	0,01
1208	Isoproturon	HLB	0,22	0,02	0,006
1209	Linuron	HLB	0,19	0,03	0,011
1221	Métolachlore	HLB	0,27	0,01	0,003
1263	Simazine	HLB	0,22	0,01	0,003
1268	Terbuthylazine	HLB	0,3	0,02	0,005
1359	Cyprodinil	HLB	0,15	0,01	0,005
1506	Glyphosate	MIP	0,11	0,03	0,02

Code SANDRE	Paramètre	Type de POCIS	R _s (L/j)	LQ max recommandée en masse dans l'outil (µg)	LQ max recommandée en concentration dans l'eau (µg/l)
1528	Pirimicarbe	HLB	0,26	0,03	0,008
1670	Métazachlore	HLB	0,27	0,01	0,003
1678	Diméthénamide	HLB	0,44	0,01	0,002
1694	Tébuconazole	HLB	0,11	0,03	0,018
1744	Epoxiconazole	HLB	0,28	0,03	0,008
1866	Chlordécone	HLB	0,2	0,001	0,0004
1877	Imidaclopride	HLB	0,23	0,005	0,002
1903	Acétochlore	HLB	0,24	0,005	0,002
1907	AMPA	MIP	0,12	0,03	0,018
1951	Azoxystrobine	HLB	0,15	0,03	0,014
5296	Carbamazépine	HLB	0,29	0,005	0,0012
5349	Diclofénac	HLB	0,17	0,01	0,004
5353	Kétoprofen	HLB	0,23	0,01	0,003
5369	Acide fénofibrique	HLB	0,17	0,005	0,002
5372	Diazepam	HLB	0,24	0,005	0,0015
5375	Oxazepam	HLB	0,21	0,005	0,0017
5396	Estrone	HLB	0,23	0,001	0,0003
5526	Boscalid	HLB	0,18	0,03	0,012
6725	Carbamazépine époxyde	HLB	0,23	0,005	0,0016

Propositions pour les micropolluants organiques – SR

Code SANDRE	Paramètre	Log Kpw	LQ maximale recommandée en masse dans l'outil (ng)	LQ maximale recommandée en concentration dans l'eau (ng/l)
1083	Chlorpyrifos	4,65	10	0,06
1090	PCB 169	6,5	2	0,01
1091	PCB 77	5,67	2	0,01
1103	Aldrine	accumulable	2	
1115	Benzo(a)pyrène	5,26	10	0,06
1116	Benzo(b)fluoranthène	5,33	5	0,03
1117	Benzo(k)fluoranthène	5,29	5	0,03
1118	Benzo(g,h,i)pérylène	5,19	1	0,006
1119	Bifénox	accumulable	5	
1140	Cyperméthrine	accumulable	20	
1144	4,4' DDD	4,98	3	0,02
1146	4,4' DDE	6,04	3	0,02
1147	2,4' DDT	6	3	0,02
1148	4,4' DDT	5,79	3	0,02
1170	Dichlorvos	accumulable	1	
1172	Dicofol	4,09	10	1,2 (2)
1173	Dieldrine	accumulable	2	
1178	endosulfan alpha	4,58	2,5	0,07

Code SANDRE	Paramètre	Log Kpw	LQ maximale recommandée en masse dans l'outil (ng)	LQ maximale recommandée en concentration dans l'eau (ng/l)
1179	Endosulfan beta	3,76	2,5	0,3 (2)
1181	Endrine	accumulable	2	
1191	Fluoranthène	4,21	5	0,6 (2)
1199	HCB	4,92	3	0,02
1200	alpha-HCH	3,04	2	(1)
1201	beta-HCH	1,94	2	(1)
1202	delta-HCH	2,37	2	(1)
1203	gamma-HCH	2,99	2	(1)
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	5,6	1	0,006
1207	Isodrine	accumulable	2	
1234	Pendiméthaline	accumulable	10	
1243	PCB 118	6,11	2	0,01
1283	Trichlorobenzène-1,2,4	3,73	20	2,4 (2)
1289	Trifluraline	5,1	10	0,06
1453	Acénaphène	3,43	sed	
1458	Anthracène	3,91	10	1,2 (2)
1464	chlorfenvinphos	4,45	30	0,19
1489	Phtalate de diméthyle	2,54	400	(1)
1517	Naphtalène	2,8	20	(1)
1524	Phénanthrène	3,82	sed	
1527	Diéthyl phtalate	3,23	400	50 (2)
1584	Biphényle	3,6	50	6 (2)
1627	PCB 105	6,11	2	0,01
1629	Trichlorobenzène-1,3,5	3,81	20	2,4 (2)
1630	Trichlorobenzène-1,2,3	3,69	20	2,4 (2)
1652	Hexachlorobutadiène	4,68	30	0,2
1667	Oxadiazon	accumulable	30	
1688	Aclonifène	accumulable	30	
1748	Heptachlore époxyde exo cis	accumulable	10	
1749	Heptachlore époxyde endo trans	accumulable	10	
1814	Diflufénicanil	3,17	3	0,2
1888	Pentachlorobenzène	4,5	2	0,01
1924	Butyl benzyl phtalate	5,2	100	0,6
1958	4-nonylphenols ramifiés	4,62	100	0,6
1959	4-tert-Octylphenol	3,79	30	3,7 (2)
2010	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	4,16	sed	
2032	PCB 156	6,47	2	0,01
2879	TBT	5,28	0,2	0,001
2911	BDE154	6,65	1	0,008
2912	BDE153	6,99	1	0,008
2915	BDE100	6,18	1	0,008
2916	BDE99	6,51	1	0,008
2919	BDE47	5,93	1	0,007
2920	BDE28	5,52	1	0,006
5325	Diisobutyl phthalate	4,03	400	50 (2)

Code SANDRE	Paramètre	Log Kpw	LQ maximale recommandée en masse dans l'outil (ng)	LQ maximale recommandée en concentration dans l'eau (ng/l)
5360	Clotrimazole	5,65	20	0,1
5430	Triclosan	3,89	20	2,4 (2)
5432	PCB 81	5,75	2	0,01
5433	PCB 114	6,07	2	0,01
5434	PCB 123	6,03	2	0,01
5435	PCB 157	6,48	2	0,01
5436	PCB 167	6,47	2	0,01
5437	PCB 189	6,92	2	0,02
6215	Diisononyl phtalate	5,11	sed	
6366	4-nonylphenol monoethoxylate (mélange d'isomères)	4,68	100	0,6
6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate	4,61	400	2,6
6618	Galaxolide	5,32	sed	
6651	alpha HBCDD	4,5	20	0,1
6652	beta HBCDD	4,54	20	0,1
6653	delta HBCDD	4,88	20	0,1
6658	Diisodecyl phthalate	5,22	sed	
7131	Tetrabromobisphenol A	4,15	sed	

(1) pour ces substances, pas de régime linéaire intégratif pour les beta sil utilisés (1,5 et 0,1)

(2) : beta sil fictif de 0.1 utilisé au lieu de 1.5

ANNEXE 2 – Préparation et analyse des DGT au laboratoire

Démontage de la DGT

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

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

Élution à la résine

- Introduire la résine dans un tube d'élution contenant un volume V_1 de solution d'acide nitrique 1 mol/L.
NOTE – V_1 est en général compris entre 1 et 5 mL (maximum 10 mL)
- Effectuer l'élution de la résine par la solution d'acide nitrique pendant au moins 24 heures.

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

ANNEXE 3 – Préparation et analyse des POCIS-HLB au laboratoire

Démontage POCIS après déploiement

- Retirer les POCIS de l'emballage aluminium, décongeler sous hotte et sur un papier absorbant
- Dévisser l'armature métallique avec une clé adéquate, enlever la membrane supérieure avec la paire de 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

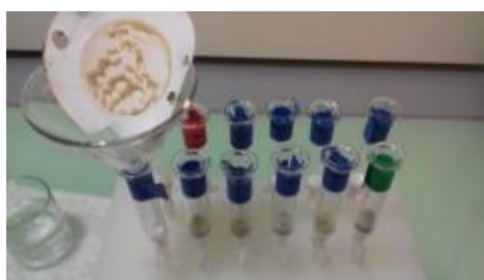
Seule la phase réceptrice doit être considérée pour la détermination des substances échantillonnées par le POCIS.

Préparation de l'extraction sur phase solide

- Peser les tubes avec frittés sans phase POCIS
- Placer la membrane avec la phase réceptrice dans un entonnoir placé au-dessus d'un tube
- Rincer les 2 membranes (parties internes) avec 10 mL d'eau ultrapure pour récupérer la phase dans les tubes avec frittés pour extraction (appareil de type Manifold)
- Sécher la phase sous vide
- Peser les tubes avec frittés et avec la phase POCIS et noter la masse de phase [1099].
- Ajouter les traceurs d'extraction (analogues marqués)
- Ajouter un fritté dans la partie supérieure



© Irstea



© Irstea



© Irstea

Extraction et analyse de la phase adsorbante

- Éluion avec les solvants appropriés (e.g. méthanol pur ou en mélange avec un autre solvant plus apolaire pour le POCIS HLB)
- Pour 200 mg de phase, le volume de solvant utilisé pour l'extraction varie entre 20 et 30 mL
- Évaluer le volume d'extrait gravimétriquement
- Analyse instrumentale selon les méthodes usuellement mises en œuvre par le laboratoire

Pour l'analyse, AQUAREF recommande la mise en œuvre de la dilution isotopique et l'usage d'étalons internes pour fiabiliser la quantification et maîtriser les effets matriciels. La dilution des extraits peut être nécessaire pour compenser les effets matrice et ramener les niveaux de concentration dans le domaine d'étalonnage.

ANNEXE 4 – Préparation et analyse des POCIS-Gly au laboratoire

Démontage POCIS après déploiement

- Retirer les POCIS de l'emballage aluminium, 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

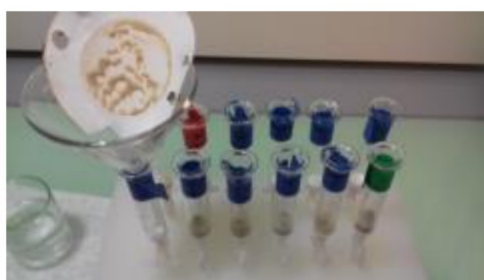
Seule la phase réceptrice doit être considérée pour la détermination des substances échantillonnées par le POCIS.

Préparation de l'extraction sur phase solide

- Peser les tubes avec frittés sans phase POCIS
- Placer la membrane avec la phase réceptrice dans un entonnoir placé au-dessus d'un tube
- Rincer les 2 membranes (parties internes) avec 10 mL d'eau ultrapure pour récupérer la phase dans les tubes avec frittés pour extraction (appareil de type Manifold)
- Sécher la phase sous vide
- Peser les tubes avec frittés et avec la phase POCIS et noter la masse de phase [1099].
- Ajouter les traceurs d'extraction (analogues marqués)
- Ajouter un fritté dans la partie supérieure



© Irstea



© Irstea



© Irstea

Extraction et Analyse de la phase adsorbante

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

Pour l'analyse, AQUAREF recommande la mise en œuvre de la dilution isotopique et l'usage d'étalons internes pour fiabiliser la quantification et maîtriser les effets matriciels. La dilution des extraits peut être nécessaire pour compenser les effets matrice et ramener les niveaux de concentration dans le domaine d'étalonnage

ANNEXE 5 – Préparation et analyse des membranes SR au laboratoire

Nettoyage des membranes SR avant déploiement

- Nettoyage des poussières et autres saletés à la surface des membranes
 - Lave-vaisselle de laboratoire (70°C, avec détergents)
 - Séchage
- Nettoyage, en batch, à froid : 48 heures, acétate d'éthyle, sous agitation
- Utilisation d'un extracteur de type Soxhlet pour nettoyer les membranes : oligomères de silicone et contaminants organiques
 - Extraction Soxhlet à l'acétate d'éthyle suivie d'une extraction au méthanol
 - Temps de nettoyage à adapter, dépend de la taille du Soxhlet et du nombre de cycles possible (entre 24 heures et 100 heures...)
- Récupération des 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)

Dopage en PRC des membranes SR avant déploiement

- Méthode basée sur une technique de co-solvant méthanol-eau*
 - Les PRC sont d'abord ajoutés à un container contenant du méthanol et les membranes silicone
 - De l'eau ultra-pure est ensuite rajoutée graduellement pour abaisser la teneur en méthanol
Principe : La baisse de la teneur en méthanol réduit la solubilité des PRC en solution qui sont donc « poussés » vers les membranes silicone
 - Agitation
 - Si ce dopage est conduit graduellement, il permet d'obtenir des concentrations homogènes de PRC dans les membranes silicone d'un même batch
 - Les proportions de méthanol et d'eau à la fin du dopage peuvent varier. Une haute teneur en méthanol facilite l'atteinte d'un équilibre et des concentrations homogènes dans tous les EIP d'un même bain mais peut causer des pertes/gaspillage de PRC
- Il est possible d'estimer la quantité de PRC à doper selon l'équation suivante :

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

Nettoyage des membranes SR après déploiement

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

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

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



Analyse des membranes SR après déploiement

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

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

Exemple de protocole d'extraction et analyse du TBT

- Extraction
 - Membrane silicone – 10 g approx
 - 100 mL éthanol + 1,5 mL acide acétique
 - Temps d'extraction : 24 heures
 - Pas d'ajout d'étalon interne à ce moment-là mais utilisation de SR avec dopage pour tests de rendement pour chaque batch.
- Réduction du volume de solvant
 - A effectuer au rotavap® par exemple
 - Volume final autour de 10-15 mL
- Neutralisation
 - Ajout de l'étalon interne : Tripopylétain. Equilibrer 30 min.
 - 5 mL d'acétate de sodium
 - 10 mL de tampon
 - Ajout de 10 mL d'eau milliQ (à considérer un volume éventuel d'ajustage de pH à 4,5)
 - Volume final approximativement 35-40 mL (29-38% de solvant organique < 40%)

- Dérivation et extraction liquide-liquide du TBT et TPrT
 - Ajout de 5 mL d'hexane
 - Ajout de 250 µL de NaBEt₄ 10% in ETOH
 - 15 min d'agitation
 - Récupération de la phase hexane
 - Réduction à 1 mL par évaporation sous azote
 - Analyse par GC-ICPMS (pas de purification)
- } 2 fois

ANNEXE 6 – Fiches méthodes EIP AQUAREF

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