

CONSERVATION DES ECHANTILLONS D'EAU ENTRE LE PRELEVEMENT ET L'ANALYSE

ÉTAT DES LIEUX SUR LES OUTILS EXISTANTS POUR CONTROLER LA TEMPERATURE DES
ECHANTILLONS DEPUIS LE PRELEVEMENT JUSQU'À LA RECEPTION AU LABORATOIRE

**I-A03 : Amélioration des pratiques intégrées des
opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques**

B.Lepot, C.Ferret
3 janvier 2011

Programme scientifique et technique
Année 2010

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 dans le cadre du partenariat ONEMA - INERIS 2010, au titre de l'action 11-3 (programmation 21.4).

Auteur(s) :

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Céline Ferret
INERIS
celine.ferret@ineris.fr

Vérification du document :

Marina Coquery
Cemagref
Marina.coquery@cemagref.fr

Jean Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestem@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Christian Jourdan, christian.jourdan@onema.fr

Référence du document : Bénédicte Lepot, Céline Ferret - Etat des lieux sur les outils existants pour contrôler la température des échantillons depuis le prélèvement jusqu'à la réception au laboratoire - Rapport AQUAREF 2010 - 17p.

Droits d'usage :	<i>Accès public</i>
Couverture géographique :	<i>Nationale</i>
Niveau géographique :	
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

1. CONTEXTE.....	8
2. ETAT DES LIEUX.....	9
3. COMPARATIF DES OUTILS.....	15
4. CONCLUSION	16
5. LISTE DES ANNEXES	17

ÉTAT DES LIEUX SUR LES OUTILS EXISTANTS POUR CONTROLER LA TEMPERATURE DES ECHANTILLONS DEPUIS LE PRELEVEMENT JUSQU'À LA RECEPTION AU LABORATOIRE

B. LEPOT, C. FERRET

RESUME

Dans le cadre des programmes de surveillance, des prescriptions techniques pour les opérations d'échantillonnage ont été établies par AQUAREF. Ces prescriptions techniques, comme le projet de norme ISO/DIS 5667-3, préconisent que les échantillons doivent être transportés dans une enceinte frigorifique capable de maintenir une température de $5\pm 3^{\circ}\text{C}$. Une étude portant sur les différents moyens de mesurer la température dans une enceinte réfrigérée a été menée par l'INERIS en 2010. Trois catégories d'outils ont été identifiées :

- les « thermomètres flacon »,
- les « indicateurs capsule »
- et les « thermomètres enregistreurs ».

L'état des lieux met en évidence que seul ce dernier outil répond aux exigences des prescriptions techniques.

Pour assurer la fiabilité des mesures, il est préférable que ces outils soient tracés métrologiquement.

Mots clés : Thermomètre flacon, indicateur capsule, thermomètre enregistreur, traçabilité métrologique

CURRENT SITUATION OF DEVICES TO CONTROL THE TEMPERATURE OF SAMPLES FROM SAMPLING TO RECEIPT AT THE LABORATORY

B. LEPOT, C. FERRET

ABSTRACTS

In the context of monitoring programs, technical requirements for sampling operations were established by AQUAREF.

These technical requirements, as the draft standard ISO / DIS 5667-3, recommend that samples should be transported in a refrigerated container capable of maintaining a temperature of 5 ± 3 ° C.

A study on different means to measure temperature in a refrigerated container was carried out by INERIS in 2010.

Three categories of devices have been identified:

- "bottle thermometers"
- "Indicators capsule"
- "recording thermometers".

Only the last device meets the technical requirements. To provide reliable measurements, it is preferable that these devices are checked metrological.

Key words : bottle thermometer, indicator capsule, recording thermometer, metrological traceability

PRÉAMBULE

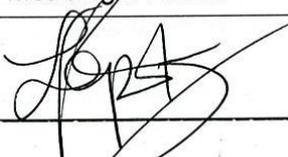
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	B. LEPOT	E. LEOZ	N.ALSAC
Qualité	Direction des Risques Chroniques Responsable d'affaires à l'Unité « Chimie Métrologie Essais »	Direction des Risques Chroniques Responsable de l'Unité « Chimie Métrologie Essais »	Direction des Risques Chroniques Responsable du Pôle « Caractérisation de l'environnement »
Visa			

1. CONTEXTE

La directive cadre européenne sur l'eau (DCE) impose aux états membres des programmes d'acquisition de données pour contrôler le bon état des masses d'eau. Ces programmes mettent en jeu une chaîne d'opérations, aboutissant à des valeurs numériques qui au final seront comparées aux valeurs réglementaires de norme de qualité environnementale (NQE). Ces opérations peuvent avoir un impact important sur la qualité de la donnée finale. Il est donc important d'en assurer la qualité et la fiabilité. A ce jour, la fiabilité des données issues des laboratoires est relativement bien connue et des travaux existent depuis 2007 afin d'évaluer la variabilité des opérations de prélèvement¹ ². Il est également important de s'assurer que le transport des échantillons entre le lieu de prélèvement et le laboratoire est correctement maîtrisé. Des prescriptions techniques³ sur le contrôle et le suivi des échantillons depuis le prélèvement jusqu'à leur réception au laboratoire ont été définies par AQUAREF en 2009 pour les opérations d'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance : « L'enceinte devra avoir été 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 devra être contrôlée pendant toute la durée du transport. Plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre enregistreur.... » A réception : « Si la température de l'enceinte réfrigérée est supérieure à 8°C ou inférieure 2°C , le commanditaire examinera les conditions du dépassement (amplitude, durée...) et se réserve la possibilité de ne pas admettre les résultats. Dans tous les cas si la température de l'enceinte réfrigérée est supérieure à 10°C ou inférieure 0°C , l'échantillonnage devra être refait. »

De même, le projet de norme ISO/DIS 5667-3⁴ aborde ce point : « Pendant le transport, les échantillons doivent être conservés dans une enceinte frigorifique capable de maintenir une température de $5\pm 3^{\circ}\text{C}$. Pour une évaluation appropriée des conditions durant le transport, il est possible d'utiliser un dispositif capable d'enregistrer la température (maximale) de l'air entourant l'échantillon ».

Une exception peut être appliquée aux métaux dans le cas où ces paramètres ont subi une filtration sur site suivie d'une acidification. Ces échantillons peuvent être transportés sans réfrigération.

C'est pour ces raisons qu'une étude sur les différents moyens de mesurer la température dans une enceinte réfrigérée a été menée par l'INERIS, dans le cadre du programme AQUAREF 2010.

¹ Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses : Essai national sur site du 26 juin 2007 – DRC-07-86076-16167A

² Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine - Rapport final - BRGM/RP-57687-FR

³ Prescriptions techniques pour les opérations d'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance.-DRC-09-102844-12996A

⁴ Qualité de l'eau–Echantillonnage-Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau

2. ETAT DES LIEUX

Un état des lieux, basé sur les outils commercialisés (catalogues fournisseurs, fiches techniques...) et sur la mise en œuvre d'un des systèmes a été réalisé. A l'heure actuelle, il existe de nombreux outils pour suivre la température. En fonction du système qui est mis en œuvre :

- il est possible ou pas de le réutiliser,
- les indications fournies sont plus ou moins nombreuses (1 seule valeur à X valeurs),
- la mise en œuvre des moyens est plus ou moins facile,
- les coûts à engager sont plus ou moins importants.

Parmi les matériels commercialisés, on distingue 3 grandes catégories :

- Les thermomètres « flacon »,
- Les indicateurs « capsule »,
- Les thermomètres « enregistreurs ».

Chaque catégorie est détaillée ci-dessous.

1. Les thermomètres « flacon »

Le tableau 1 présente deux exemples de thermomètres « flacon » et leurs spécificités. Il s'agit de thermomètre plongeant dans une solution contenue dans un flacon ou dans une ampoule.

Tableau 1 : Exemples de thermomètres « flacon »

	Thermomètre ampoule	Thermomètre flacon
Produit		
Utilisation	Contrôle de la température	
Lecture	Immédiate	
Gamme	- 10°C à +20 °C	- 2°C à +10°C
Précision (données fournisseur)	0,1 °C	0,1 °C
Coût	environ 50 €	environ 110 €
Consommables	Éthylène glycol	/

Ces systèmes sont préconisés pour le contrôle de la température des réfrigérateurs. Ils ont l'avantage d'être réutilisables. Le principe consiste à placer le thermomètre à l'intérieur de l'enceinte réfrigérée et à lire la température indiquée sur le thermomètre dès l'ouverture de l'enceinte. La lecture du résultat est immédiate. Elle fournit une seule donnée mais ne permet pas d'être exploitée ni de conclure sur le maintien de la température de l'enceinte au cours du temps, à $5 \pm 3^\circ\text{C}$.

Pour que ces mesures soient fiables, il est préférable d'en assurer le raccordement métrologique⁵.

Étant composés de plastique et/ou de verre, ils sont fragiles. Le thermomètre flacon semble plus vulnérable aux chocs du fait qu'il n'est pas entièrement protégé par le flacon. On peut s'interroger sur leur viabilité, lors d'une utilisation fréquente dans des glacières transportées.

2. Les indicateurs « capsule »

Le tableau 2 présente deux exemples d'indicateurs capsule et leurs spécificités.

Tableau 2 : Exemples d'indicateurs « capsule »

	« Chillchecker » autocollant	« Tempdot » autocollant
Produit		 Avant utilisation  Après utilisation contrôle +
Utilisation	Déceler la rupture de chaîne du froid	Quantifier le temps de rupture de chaîne du froid
Principe	Si la température dépasse la température prescrite pendant plus de 10 min, la capsule vire au bleu de façon irréversible .	Mesure cumulative jusqu'à 60 min et irréversible du temps d'exposition d'un produit à une température seuil. Commence à virer au rose dès que le seuil est atteint. Le virage s'arrête si la température descend sous le seuil.
Activation	Pression sur le bouton central	Enlever la languette
Gamme	De -17°C à $+20^\circ\text{C}$	De $+5^\circ\text{C}$ à $+10^\circ\text{C}$
Indicateurs : gamme de 0°C à 10°C	$+5^\circ\text{C}$ et $+9^\circ\text{C}$	$+5^\circ\text{C}$; $+8^\circ\text{C}$; $+10^\circ\text{C}$
Précision (données fournisseur)	$\pm 1^\circ\text{C}$	$\pm 1^\circ\text{C}$
Coût	Environ 2 € l'outil	Environ 3 € l'outil

⁵Propriété d'un résultat de mesure selon laquelle ce résultat peut être relié à une référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue et documentée d'étalonnages dont chacun contribue à l'incertitude de mesure - Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM) - JCGM 200:2008

Ces systèmes sont préconisés pour déceler les ruptures de chaîne du froid, ils sont à usage unique.

Une fois activés de façon manuelle, ils sont collés sur le dispositif à contrôler. En cas de dépassement de la température cible, l'indicateur change de couleur de façon irréversible. Certains modèles (ex : « Tempdot autocollant ») permettent de quantifier le temps de rupture de chaîne de froid, grâce à une mesure cumulative : tant que la température est supérieure à la température cible, l'indicateur continue à virer, lorsque l'on passe en dessous de la température cible, le virage s'arrête.

Ce type d'outil permet de vérifier une seule valeur de température. L'utilisateur peut mettre en œuvre plusieurs systèmes ayant des températures « cibles » différentes pour affiner son contrôle.

Quel que soit le résultat, qu'il y ait eu dépassement ou non, le contrôle est destructif.

La mise en œuvre de ces systèmes nécessite de prendre en compte les mesures suivantes afin d'éviter les « faux dépassements de température » :

- Avant d'effectuer les prélèvements : introduire un nombre suffisant de blocs eutectiques et l'indicateur capsule non activé dans la glacière (ceci permet à l'indicateur capsule d'atteindre la température des blocs eutectiques) ;
- Effectuer les prélèvements et introduire les flacons au fur et à mesure dans la glacière ;
- Une fois les prélèvements terminés et la glacière prête à être transportée au laboratoire, activer l'indicateur capsule et fermer la glacière.

Ces préconisations devraient permettre d'éviter le virage de l'indicateur (dépassement de la température) en début de transport.

Etant donné que le raccordement métrologique n'est pas faisable, il est indispensable que ces systèmes fassent l'objet d'un contrôle de conformité par sondage sur chaque lot afin d'assurer leur fiabilité.

A ce jour, le « Chillchecker autocollant » ne permet pas de contrôler la température aux bornes souhaitées, qui sont : 0°C, +2°C, +8°C et +10°C.

Le « Tempdot autocollant » permet de mettre en évidence le dépassement maximal (+8°C et +10°C) toutefois, l'état des lieux met en évidence l'absence d'outils au niveau du point bas (0°C et +2°C).

3. Les thermomètres « enregistreurs »

Le tableau 3 présente quelques exemples de thermomètres « enregistreurs » et leurs spécificités.

Tableau 3 : Exemples de thermomètres « enregistreurs »

	Thermo-boutons	Enregistreur USB	Enregistreur
Produit			
Caractéristiques	Miniature, résistant, IP65 *, réutilisable, tracé	Petit, IP54 *, clé USB	Petit, IP67 *, réutilisable
Plage de mesure	-40°C à +85°C	-35°C à +70°C	-30°C à +60°C
Précision (données fournisseur)	+/- 1°C	+/- 0,2°C de -10°C à +25°C	+/- 0,5°C de -20°C à +40°C
Programmation	Via logiciel	Via logiciel	Via logiciel
Mise en route / Arrêt	Programmation date et heure début ; poss. réécriture sur mémoire pleine	Démarrage => appui sur transit Arrêt => appui sur arrivé	Appui long sur start ; arrêt suivant programmation
Affichage	/	Oui	Oui
Visualisation alarme	Non Possibilité de contrôle rapide **	Oui	Oui
Nombre mesures	2048	16000	8000
Fréquence mesure	1 min à 255 min	1 min à 60 min	10 s à 24 h
Exploitation	Via logiciel	Rapide : rapport PDF connexion port USB ; Données détaillées via logiciel	Via logiciel
Alarmes	Seuils d'alarme haut et bas + temporisation	3 modes d'alarmes possibles	Seuils d'alarme haut et bas ; apparition « alarme » + LED
Durée de vie	5 à 10 ans	100 j à 3 ans ; batterie non remplaçable ; témoin jours restants	Pile 3 V lithium remplaçable ; témoin d'usure sur afficheur
Coût	10 thermo-boutons + 1 lecteur USB + 1 logiciel + 10 porte-clés = environ 900 €	Enregistreur + logiciel base = environ 150 €	Pack démarrage : 1 enregistreur + logiciel + interface = environ 150 €

* : Le sigle IP (Indice de Protection), associé à deux chiffres (exemple : IP67), permet de caractériser les équipements en fonction de leur degré d'étanchéité contre la pénétration de corps solides étrangers (premier chiffre) et contre la pénétration de l'eau (deuxième chiffre). Par exemple, un boîtier IP65 est protégé contre la pénétration de la poussière et résiste à des projections d'eau à la lance (Norme NF EN 60529)

** : Ce système peut être complété par un dispositif de contrôle rapide permettant de savoir juste en plaçant le thermo-bouton sur une base s'il y a eu dépassement ou non (visible grâce à des LED de couleurs différentes) sans procéder au déchargement des données. Cela nécessite l'installation de la version « PRO » du logiciel (environ 710 €).

Ces thermomètres enregistreurs peuvent être utilisés pour de multiples applications. Ils disposent de larges plages de mesure et sont réutilisables.

Les trois systèmes présentés ci-dessus permettent de contrôler la plage de mesure souhaitée (de 0°C à +10°C). Le nombre de glaciers à contrôler et l'organisation mise en place pour programmer, décharger et analyser les données collectées devront être pris en compte lors de l'étude de marché afin de choisir le système le plus adapté.

✓ Caractéristiques générales

De manière générale, ces enregistreurs sont assez petits, résistants, programmables via un logiciel, permettent de stocker des milliers de mesures qui seront exploitables via un logiciel et permettent de programmer des seuils d'alarme.

Il est à noter que certains enregistreurs disposent d'un affichage qui permet de lire la température mesurée à un instant donné et le cas échéant, de visualiser si un dépassement est arrivé par l'affichage d'un symbole d'alarme.

✓ Programmation

Ces systèmes nécessiteront l'installation de logiciels, qui seront utilisés pour la programmation de l'enregistreur et pour l'exploitation des données.

La programmation de ces outils se fait en général via une interface reliée à un ordinateur sur lequel le logiciel a été installé.

En fonction des modèles, l'utilisateur peut :

- Attribuer un code ou expliquer les raisons de la mesure afin d'assurer la traçabilité de l'opération
- Choisir la fréquence de mesure (variable suivant les modèles)
- Définir des seuils d'alarme (variable suivant les modèles)
- Définir à quel moment doivent démarrer/finir les mesures (variable suivant les modèles) :

Exemples :

- Début et fin à une date et une heure définies
- Début à une date et une heure définies jusqu'à mémoire pleine
- Début en appuyant sur un bouton de l'enregistreur
- Mesure en boucle : enregistrement des mesures jusqu'à mémoire pleine, puis chaque nouvelle mesure écrase les données enregistrées.

✓ Exploitation des données

Afin d'être suffisamment réactif en cas de dépassement de la température fixée, il est indispensable d'organiser la récupération et l'analyse des données.

Concernant l'exploitation des données, différentes possibilités existent (variable suivant les modèles):

- Données brutes restituées sous forme de tableau dans un fichier (figure 1) pouvant être traité sous Excel (graphiques),
- Rapports émis par le logiciel (« enregistreur USB »)

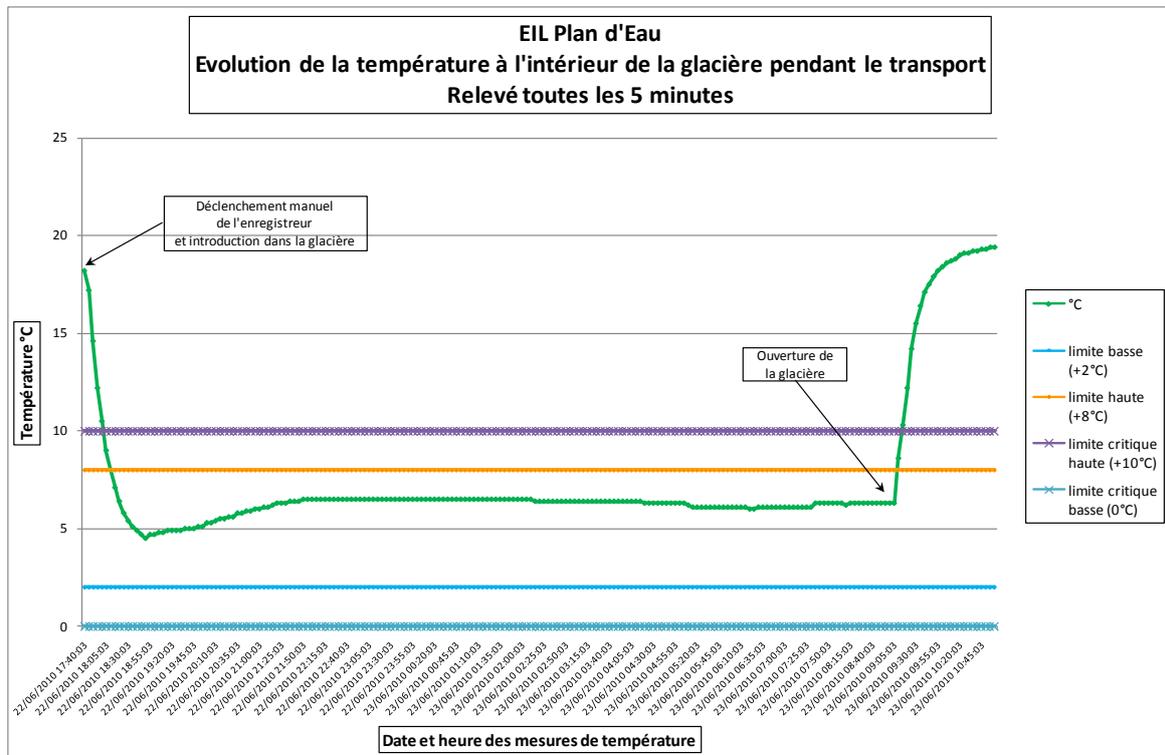
Figure 1 : Exemple de restitution des données brutes

N° de série : 62204277 - Valeurs de mesure : 1980 - Intervalle : 5 min. - Lim. min.1 : 0.0 %Hr - Lim. max.1 : 0.0 %Hr - Lim. min.2 : 0.0 °C - Lim. max.2 : 0.0 °C

Date/heure	°C	limite basse °C	limite haute °C	limite critique haute °C	limite critique basse °C
22/06/2010 17:40:03	18,2	2	8	10	0
22/06/2010 17:45:03	17,2	2	8	10	0
22/06/2010 17:50:03	14,6	2	8	10	0
22/06/2010 17:55:03	12,2	2	8	10	0
22/06/2010 18:00:03	10,5	2	8	10	0
22/06/2010 18:05:03	9	2	8	10	0
22/06/2010 18:10:03	8	2	8	10	0
22/06/2010 18:15:03	7,1	2	8	10	0
22/06/2010 18:20:03	6,4	2	8	10	0
22/06/2010 18:25:03	5,8	2	8	10	0
22/06/2010 18:30:03	5,4	2	8	10	0
22/06/2010 18:35:03	5,1	2	8	10	0
22/06/2010 18:40:03	4,9	2	8	10	0
22/06/2010 18:45:03	4,7	2	8	10	0
22/06/2010 18:50:03	4,5	2	8	10	0
22/06/2010 18:55:03	4,7	2	8	10	0
22/06/2010 19:00:03	4,7	2	8	10	0
22/06/2010 19:05:03	4,8	2	8	10	0
22/06/2010 19:10:03	4,8	2	8	10	0
22/06/2010 19:15:03	4,9	2	8	10	0
22/06/2010 19:20:03	4,9	2	8	10	0
22/06/2010 19:25:03	4,9	2	8	10	0
22/06/2010 19:30:03	4,9	2	8	10	0
22/06/2010 19:35:03	5	2	8	10	0
22/06/2010 19:40:03	5	2	8	10	0
22/06/2010 19:45:03	5	2	8	10	0
22/06/2010 19:50:03	5,1	2	8	10	0
22/06/2010 19:55:03	5,1	2	8	10	0
22/06/2010 20:00:03	5,3	2	8	10	0
22/06/2010 20:05:03	5,3	2	8	10	0
22/06/2010 20:10:03	5,4	2	8	10	0
22/06/2010 20:15:03	5,5	2	8	10	0
22/06/2010 20:20:03	5,5	2	8	10	0

Les données brutes peuvent ensuite être exploitées sous Excel afin de visualiser l'évolution de la température au cours de la période étudiée (figure 2).

Figure 2 : Représentation graphique des données brutes



Ces matériels fonctionnent grâce à des piles ou à des batteries. Il est indispensable de connaître leur autonomie, et de savoir si elles sont rechargeables ou remplaçables.

- ✓ Fiabilité des mesures

Pour que ces mesures soient fiables, il est préférable d'en assurer la traçabilité métrologique. (LAB GTA 08⁶) Le raccordement devra être réalisé aux températures voisines de celles que l'utilisateur s'est fixé.

3. COMPARATIF DES OUTILS

Le tableau 4 présente un comparatif des 3 catégories d'outils présentés ci-dessus.

Tableau 4 : Comparatif des 3 catégories d'outils

Thermomètres flacon	Indicateurs capsule	Thermomètres enregistreurs
		
Simple s d'utilisation	Simple s d'utilisation	Programmation via ordinateur => Matériel + formation
 Réutilisables Fragiles 	A usage unique Réaction irréversible, collé 	Réutilisables  Consommables piles 
 Lecture instantanée Y-a-t-il eu dépassement ?	Peu de données	Mémoire jusqu'à 48000 mesures (variable)
Données peu exploitables 	Données peu exploitables 	Données exploitables  (Courbes, fichiers, alarmes)
Faible coût	Faible coût (mais usage unique) Rentable si utilisé rarement	Coût élevé Rentable à long terme si utilisé très régulièrement

Selon l'objectif du suivi et la durée d'acheminement des échantillons au laboratoire, un de ces trois types d'outils peut être retenu.

Les indicateurs « capsule » et les thermomètres « flacons » sont simples d'utilisation. Toutefois ils fournissent peu d'informations : juste une lecture immédiate à un instant t. Les indicateurs « capsule » ne couvrent pas toute la plage à étudier (0°C, +2°C, +8°C, +10°C).

A ce jour, seuls les thermomètres « enregistreurs » offrent de nombreuses possibilités en termes d'utilisation, de précision, de protection et d'exploitation des données. Une phase de formation est nécessaire afin que les utilisateurs s'approprient le matériel.

L'outil nommé « enregistreur » dans le tableau 3 a été testé par l'INERIS dans le cadre du programme AQUAREF 2010 lors de l'organisation d'essais interlaboratoires sur site (EIL Plan d'eau) et analytiques (EIL HAP DCE Compatible). Les tests

⁶ Guide technique d'accréditation en température – document LAB GTA 08 – Août 2005

effectués montrent que ce type d'outil est bien adapté pour contrôler la température interne des enceintes. L'interface proposée est relativement simple d'utilisation et la programmation est rapide à mettre en œuvre.

Afin de garantir la fiabilité des mesures réalisées avec les systèmes « flacon » et « enregistreurs », celles-ci doivent être maîtrisées. Pour les thermomètres enregistreurs, il est préférable d'assurer leur traçabilité métrologique et d'effectuer le raccordement au niveau des gammes de température que l'utilisateur s'est fixé pour le suivi des enceintes frigorifiques ($5\pm 3^{\circ}\text{C}$).

Les « indicateurs capsule » devront quant à eux faire l'objet d'un contrôle de conformité par sondage sur chaque lot.

4. CONCLUSION

L'état des lieux permet de conclure sur chacune des catégories étudiées.

Les thermomètres « flacons », sont simples à mettre en œuvre, mais fragiles. Ils ne fournissent qu'une seule température à un instant T. Ils ne permettent pas de conclure sur le maintien de la température de l'enceinte au cours du temps. Ces systèmes ne sont pas appropriés pour respecter les prescriptions techniques d'AQUAREF.

Les indicateurs « capsules », sont simples à mettre en œuvre. Toutefois un conditionnement au préalable est à mettre en place afin d'éviter les faux dépassements de température (cf §2). Contrairement aux thermomètres « flacons », ils permettent de visualiser s'il y a eu dépassement ou non. A l'heure actuelle, seules « les valeurs hautes » ($+8^{\circ}\text{C}$ et $+10^{\circ}\text{C}$) peuvent être contrôlées grâce à ces indicateurs. Ces systèmes ne sont pas appropriés pour respecter les prescriptions techniques d'AQUAREF, toutefois ces systèmes conviendraient si les fournisseurs proposaient des indicateurs permettant de surveiller l'ensemble des températures souhaitées : critiques (0 , $+10^{\circ}\text{C}$) et limites ($+2^{\circ}\text{C}$, $+8^{\circ}\text{C}$).

Les thermomètres « enregistreurs » couvrent la totalité de la plage de mesure à étudier. Ils sont petits, résistants et réutilisables. La programmation est réalisée grâce à un logiciel et permet notamment de définir la durée et la fréquence de mesure, d'identifier des seuils d'alarme et d'enregistrer les informations liées à l'objectif du contrôle afin d'assurer sa traçabilité. Les données ainsi collectées peuvent être exploitées de différentes manières et permettent de conclure sur le maintien de la température dans l'enceinte réfrigérée pendant toute la durée du transport des échantillons. Ces outils répondent aux prescriptions techniques d'AQUAREF dans le cadre des programmes de surveillance des milieux aquatiques, pour assurer le suivi et la traçabilité de la chaîne du froid des enceintes frigorifiques entre le lieu de prélèvement et les laboratoires d'analyses.

exemple de fiche substance incorporant les conclusions de la présente note (benzène)

5. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	exemple de fiche substance incorporant les conclusions de la présente note (benzène)	4

ANNEXE 1

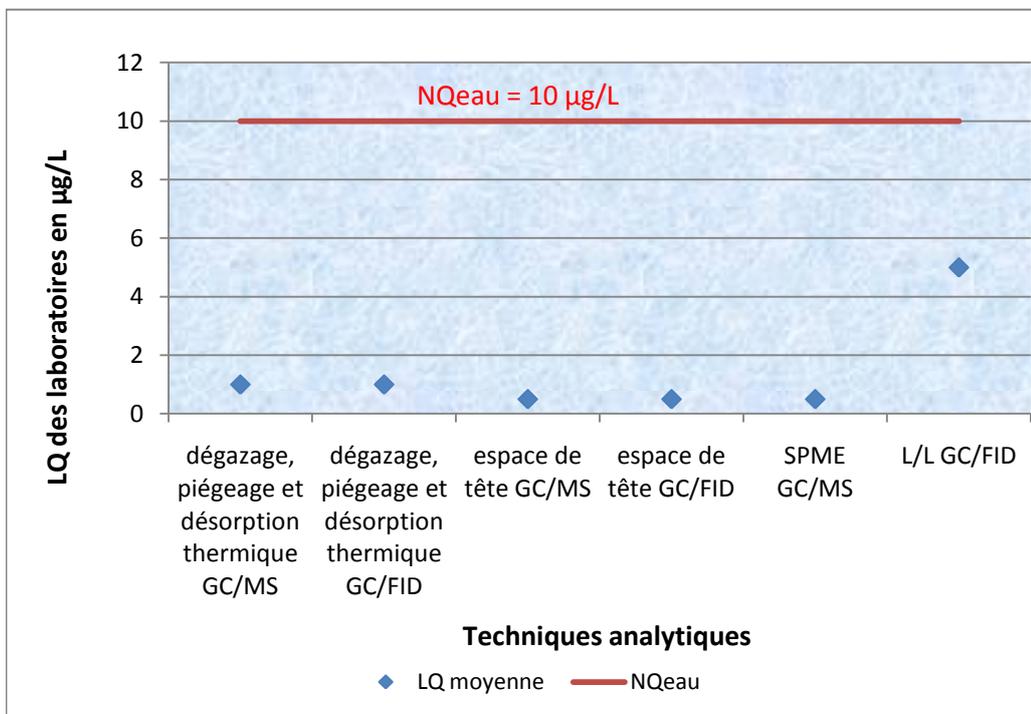
Proposition de modification de la trame des fiches
substances intégrant les conséquences de la note sur le
suivi des températures

SUBSTANCES DE LA DIRECTIVE CADRE EAU

Composé				Formule développée ou élément chimique							
<h2 style="margin: 0;">Benzène</h2>											
Code Sandre		Numéro CAS		Log Kow		Solubilité dans eau [mg/L]					
1114		71-43-2		2,13 <small>(source de la donnée : portail substances chimiques INERIS)</small>		1 800 (à 25°C) <small>(source de la donnée : portail substances chimiques INERIS)</small>					
Support de surveillance, fraction à analyser et codes sandre associés											
support	code support	fraction	code fraction	support	code support	fraction	code fraction				
eau ⁽¹⁾	3	eau brute	23	sédiment	6	particules < 2 mm ⁽³⁾	32				
NQE [µg/L]		CMA-NQE [µg/L]		NQ [µg/kg] de matière sèche							
Eaux Souterraines	Eaux de surface intérieures	Autres Eaux de surface	Eaux de surface intérieures	Sédiment							
s.o	10	8	50	s.o							
Paramètres à déterminer au préalable											
Matières en suspension ⁽¹⁾⁽²⁾				Taux de matière sèche, COT ⁽⁴⁾							
Sur le terrain - Matrice Eau				Sur le terrain - Matrice Sédiment							
Matériel de prélèvement		Flacons destinés à l'analyse		Prétraitement et transport		Matériel de prélèvement		Flacons destinés à l'analyse		Prétraitement et transport	
<p>.Choisir son matériel en fonction de l'objectif du prélèvement, de la nature de l'eau et de la quantité à prélever</p> <p>.Eviter l'utilisation de matériels intermédiaires (entonnoirs, louches etc...) pour le remplissage des flacons</p> <p>.Utiliser un dispositif en verre et en acier inoxydable (les matériaux en plastiques peuvent occasionner une perte de substance à échantillonner)</p> <p>.Les flacons doivent être préparés en fonction du type d'analyse et en respectant le conditionnement et les conditions de conservation prescrits par le laboratoire</p> <p>.Le matériel de prélèvement est conditionné et nettoyé soigneusement pour le prélèvement</p> <p>.Si un autre prélèvement est prévu dans la journée, rincer trois fois le matériel de prélèvement ou tout matériel intermédiaire éventuel avec l'eau du lieu de prélèvement</p>		<p>.Flacons d'échantillonnage à système de couvercle serti, avec septum revêtu de polymère perfluoré ou d'aluminium et bouchon adapté au système de dosage automatique d'espace de tête utilisé</p> <p>.Flacons en verre brun avec bouchon étanche ou bouchon revêtu de polymère perfluoré ou d'une feuille d'aluminium</p> <p>Les flacons doivent être non pelliculés et prétraités (calcinés 8H à 500 °C)</p> <p>.Dans tous les cas, vérifier l'absence de polluants dans le flaconnage mis en œuvre (blanc de flaconnage)</p>		<p>.Les flacons doivent être remplis jusqu'au débordement et sont bouchés en évitant de laisser un espace de tête</p> <p>.Si les flacons sont les flacons d'analyse, prélever 2 échantillons, l'un étant conservé en cas d'analyse à répéter.</p> <p>Le laboratoire y aura apposé préalablement un repère de remplissage. Remplir jusqu'au repère.</p> <p>.Lors du prélèvement, éviter trop de turbulences car elles peuvent occasionner des pertes de la substance à échantillonner, par dégazage</p> <p>.Pour neutraliser les gaz dissous dans la méthode à espace de tête, ajouter 7 à 8 g de carbonate de potassium pour 5 ml d'échantillon d'eau.</p> <p>.Transporter les échantillons à 5 ± 3°C, à l'abri de la lumière, sous un délai de 24 H. Il est recommandé de s'assurer de la traçabilité du respect de cette exigence durant la période séparant le prélèvement de la prise en charge par le laboratoire par l'utilisation d'enregistreurs miniaturisés.</p>		<p>.Choisir son matériel en fonction de la nature du sédiment, de la quantité à prélever et de la profondeur de l'eau (drague manuelle, sonde, benne, carrotier...) Eviter toute matière plastique autres que le PTFE.</p> <p>.Eviter toute contamination de l'échantillon (préserver la propreté de l'équipement d'échantillonnage, le nettoyer entre chaque prélèvement)</p> <p>.Choisir le matériau de l'outil préleveur pour limiter la contamination de l'échantillon, pour la drague manuelle, le métal est conseillé. La benne et le carrotier sont en général en métal, préférer l'acier inoxydable, moins contaminant.</p> <p>.Pour ne pas avoir de contamination éventuelle par l'outil, sous-échantillonner en évitant soigneusement les parois de l'outil</p> <p>.Préserver l'intégrité de la surface du sédiment et laisser la possibilité de réaliser un sous-échantillon d'une épaisseur définie.</p> <p>.Minimiser le lessivage de l'échantillon en remontant lentement l'outil de prélèvement.</p>		<p>.Flacons en verre brun à col large de 1 L préalablement calcinés à 500°C pendant 8 H et capuchons vissés avec joint en polymère perfluoré</p> <p>.Dans tous les cas, vérifier l'absence de polluants dans le contenant mis en œuvre (blanc de flaconnage)</p>		<p>.Afin d'éviter les pertes par volatilisation, limiter au maximum l'air dans les échantillons par un remplissage complet du contenant</p> <p>.Transporter les échantillons à 5 ± 3°C, à l'abri de la lumière, dans les 24 H maximum. Il est recommandé de s'assurer de la traçabilité du respect de cette exigence durant la période séparant le prélèvement de la prise en charge par le laboratoire par l'utilisation d'enregistreurs miniaturisés.</p>	
Au laboratoire - Matrice eau				Au laboratoire - Matrice sédiment							
Prétraitement		Stockage- Conservation		Prétraitement		Stockage- Conservation					
<p>.Nettoyage soigneux de la verrerie utilisée pour l'analyse:</p> <ul style="list-style-type: none"> - pour la verrerie jaugée : à l'aide d'un agent nettoyant puis au solvant. - pour la verrerie non jaugée par calcination à 500°C pendant 8 H . <p>.Avant analyse, si le flacon n'est pas le flacon d'analyse, transférer délicatement sans turbulence une partie de l'échantillon dans une fiole d'espace de tête et fermer le septum ou le couvercle à système serti, si l'analyse est réalisée en espace de tête.</p> <p>.Ou extraire dans les 48 H suivant le prélèvement si l'extraction est choisie.</p> <p>.Remise à température ambiante en vue de l'analyse.</p> <p>.Des blancs de verrerie doivent être réalisés.</p> <p>.Les échantillons ne doivent pas être dilués, préférer étendre la fonction d'étalonnage pour éviter les pertes de substance.</p>		<p>.Les échantillons doivent être extraits dans les 48 H après le prélèvement et doivent être conservés à 3 ± 2°C.</p> <p>.Les extraits peuvent être conservés plus longtemps.</p>		<p>.Mesurer le taux de matière sèche sur une aliquote séparée, au moment de l'analyse selon la norme ISO 11465 (1993), pour exprimer les résultats en µg/kg de matière sèche.</p> <p>.Ne réaliser aucun prétraitement de l'échantillon et réaliser l'analyse dès que possible pour éviter les pertes de substance.</p> <p>.Prélever un échantillon d'essai représentatif.</p> <p>.En l'absence d'homogénéité suffisante, conformément à l'ISO 14507 (2003) - §8.2 "Composés volatils (Point d'ébullition < 300°C)", pour les échantillons individuels, prélever une ou plusieurs carottes de sol dans le récipient de manière à ce que la masse combinée des carottes corresponde à la taille requise de l'échantillon pour essai. Ne réaliser aucun prétraitement de l'échantillon et réaliser l'extraction dès que possible pour éviter les pertes de substance</p> <p>.Eviter d'exposer les échantillons à l'air pour éviter la perte de substance.</p>		<p>. Les échantillons peuvent être conservés à 3 ± 2 °C, à l'obscurité pendant 4 jours maximum</p>					
Avis AQUAREF sur NQ - Matrice eau				Avis AQUAREF sur NQ - Matrice sédiment							
NQ/3 atteinte		Commentaires LQ		NQ/3 atteinte		Commentaires LQ					
<p>.HS ou SPME ou dégazage, piégeage et désorption thermique - GC/MS : O</p> <p>.HS ou dégazage, piégeage et désorption thermique - GC-FID : O</p> <p>.L/L-GC/FID : N</p>		<p>1/Espace de tête ou SPME (Micro-extraction sur phase solide) ou dégazage, piégeage et désorption thermique - chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) : NQ/3 atteignable</p> <p>2/Espace de tête ou dégazage, piégeage et désorption thermique - chromatographie en phase gazeuse - détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) : NQ/3 atteignable</p> <p>3/Extraction liquide-liquide - chromatographie en phase gazeuse - détecteur à ionisation de flamme (L/L-GC/FID) : NQ/3 non atteignable</p>		<p style="text-align: center;">s.o</p>		<p style="text-align: center;">s.o</p>					
Commentaires - Matrice eau				Commentaires - Matrice sédiment							
<p>⁽¹⁾ Pour les composés volatils, le traitement de l'échantillon brut par filtration est à proscrire, les substances sont à rechercher sur l'eau brute. Mais si les MES > 250 mg/l et réalisation d'une extraction liquide/liquide, répéter l'extraction 3 fois.</p> <p>⁽²⁾ Dans la matrice eau, plusieurs groupes de paramètres sont analysés en parallèle pour un suivi des eaux de surface:</p> <p>-6 fois par an : groupe 1 (température, oxygène dissous, saturation en O2 dissous, pH, conductivité) et groupe 2 (DBO5, DCO, NKj, NH4+, NO3-, NO2-, PO43-, P total, COD, MEST, turbidité, chlorophylle a, phéopigments, silice dissoute)</p> <p>-2 fois par an : groupe 3 (chlorures, sulfates, bicarbonates, calcium, magnésium, sodium, potassium, dureté TH, TAC)</p>				<p>⁽³⁾ selon la norme précisant la fraction à analyser</p> <p>⁽⁴⁾ Dans la matrice sédiment, deux groupes de paramètres sont analysés en parallèle pour un suivi des eaux de surface: 1 fois par an : groupe 4 (granulométrie, perte au feu) et groupe 5 (aluminium, fer, manganèse)</p>							
Performances des techniques sur la matrice eau				Performance des techniques sur la matrice sédiment							
<p style="margin: 0;">insertion du graphe excel - Matrice eau</p>				<p style="margin: 0;">insertion du graphe excel - Matrice sédiment</p>							
<p>Note : Les données dans les graphes sont issues des limites de quantification (LQ) usuelles précisées en verso - matrice eau</p>				<p>Note : Les données dans les graphes sont issues des limites de quantification (LQ) usuelles précisées en verso - matrice sédiment</p>							

SUBSTANCES DE LA DIRECTIVE CADRE EAU							
Au laboratoire - Matrice eau				Au laboratoire - Matrice sédiment			
Analyse - Exemples Extraction-Digestion				Analyse - Extraction - Digestion			
Minéralisation/Extraction - Norme		Minéralisation/Extraction - Intitulé		Minéralisation/Extraction - Norme		Minéralisation/Extraction - Intitulé	
NF EN ISO 15680 (janvier 2004) (Qualité de l'eau)		Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique		NF ISO 15009 (février 2003) (Qualité du sol)		Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphthalène et en hydrocarbures halogénés volatils – Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique	
NF ISO 11423-1 (septembre 1997) (Qualité de l'eau)		Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques. Partie 1 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête		NF ISO 22155 (janvier 2006) (Qualité du sol)		Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique	
ISO 11423-2 (juin 1997) (Qualité de l'eau)		Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques. Partie 2 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide					
Analyse - Exemples Méthodes analytiques				Analyse - Exemples Méthodes analytiques			
Analyse - Norme	Analyse - Intitulé	LQ usuelles [µg/L]	Atteinte NQ/3 [O/N]	Analyse (minéralisats) - Norme	Analyse - Intitulé	LQ usuelles [µg/kg] matière sèche	Atteint NQ/3 [O/N]
NF EN ISO 15680 (janvier 2004) (Qualité de l'eau)	Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique	dégazage, piégeage et désorption thermique GC/MS ou GC/FID : 1 ⁽⁶⁾	O	NF ISO 15009 (février 2003) (Qualité du sol)	Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphthalène et en hydrocarbures halogénés volatils – Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique	LD GC/FID : 20 à 30 ⁽⁵⁾ limite inférieure de détermination : 100 ⁽⁵⁾	s.o
NF ISO 11423-1 (septembre 1997) (Qualité de l'eau)	Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques. Partie 1 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête	espace de tête GC/MS : 0,5 ⁽⁶⁾ SPME GC/MS : 0,5 ⁽⁶⁾ espace de tête GC/FID : 0,5 ⁽⁶⁾	O	NF ISO 22155 (janvier 2006) (Qualité du sol)	Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique	GC/FID : 150 à 200 ⁽⁵⁾	s.o
ISO 11423-2 (juin 1997) (Qualité de l'eau)	Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques. Partie 2 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction	L/L-GC/FID : 5 ⁽⁵⁾	N				
Incertitudes - Matrice eau				Incertitudes - Matrice sédiment			
Incertitude usuelle (k=2)	Mode d'estimation			Incertitude usuelle (k=2)	Mode d'estimation		
espace de tête GC-FID selon NF ISO 11423-1 : 15% (à des concentrations de 6 à 20 µg/l - eau naturelle)	.XPT 90-220, approche 2 (contrôle interne)			pas de données disponibles		s.o	
Références - Matrice eau				Références - Matrice sédiment			
⁽⁵⁾ Limite de quantification issue du domaine d'application de la norme							
⁽⁶⁾ LQ couramment constatées							

Techniques analytiques	LQ moyenne	LQ minimale	LQ maximale	NQeau
dégazage, piégeage et désorption thermique GC/MS	1			10
dégazage, piégeage et désorption thermique GC/FID	1			10
espace de tête GC/MS	0,5			10
espace de tête GC/FID	0,5			10
SPME GC/MS	0,5			10
L/L GC/FID	5			10



Techniques analytiques	LQ moyenne	LQ minimale	LQ maximale	NQsédiment
purge, piégeage et désorption thermique GC/FID	100			
espace de tête GC/FID	175			

