



Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS EN ASSAINISSEMENT - pratiques d'échantillonnage et de conditionnement -

SGT 1 à 4

Réunion du 07 décembre 2009, Cemagref (Antony)

Réunion du 04 janvier 2010, Ineris (Paris)



Contexte

✓ Depuis l'adoption de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000), plusieurs actions s'attachent à la mesure de substances chimiques prioritaires présentes en très faible concentration dans les matrices environnementales de nature complexe : eaux de rejets ICPE, STEP etc...

✓ La circulaire du 5 janvier 2009 « Poursuite de l'action RSDE » qui fixe les modalités de la surveillance des substances **dangereuses** dans les rejets industriels, englobe des prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses (annexe 5). **Mais ces prescriptions ne sont pas assez explicites pour les préleveurs (Homogénéisation de l'échantillon : protocole non défini, choix du flaconnage de collecte pour une recherche simultanée de différentes substances etc...)**

✓ La même démarche est en cours pour les stations d'épuration urbaines (circulaire en cours à la DEB).

Contexte

- Plusieurs guides existent : ISO 5667-10 , ISO 5667-3 et FD T 90-523-2 mais des manques sont identifiés
 - Le séminaire Cemagref « Pratiques d'échantillonnage et conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement » (21-11-08) a clairement démontré l'intérêt de préciser les conditions de réalisation de certaines méthodologies :
 - L'homogénéisation lors du conditionnement ;
 - Les blancs de prélèvement et les procédures de vérification ;
 - Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage ;
 - La conservation des échantillons avant analyse.
- 2009/2010
- des éléments nouveaux doivent être apportés sur les points suivants :
 - Les perturbations induites par les systèmes de prélèvement en place en permanence sur les stations d'épuration ;
 - Les incertitudes liées aux échantillonneurs automatiques ;
 - La faisabilité des prétraitements des échantillons sur site ;
 - La formation des opérateurs de terrain. Elaboration d'un support de cours.
- 2010/2011

Les groupes de travail

	SGT_1	SGT_2	SGT_3	SGT_4
Sous-groupe thématique	L'homogénéisation lors du conditionnement ;	Les blancs de prélèvement et les procédures de vérification (cas préleveur apporté ou préleveur présent sur site);	Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage du matériel de prélèvement ; Compromis si recherche de plusieurs familles	La conservation des échantillons avant analyse.
Objectif	Elaboration d'un protocole pour tests ultérieurs (2010)	Elaboration d'un protocole pour tests ultérieurs (2010)	tableau famille de substances vs. nature flaconnage et procédure de nettoyage	tableau de synthèse
façon de procéder	mise en commun des pratiques et contraintes	mise en commun des pratiques et contraintes	Mise en commun des pratiques + synthèse	mise en commun pratique des analystes
Temps à y consacrer	1 journée de réunion + 1/2 journée de rédaction	2 réunions + 1 journée de rédaction	2 réunions + 1 journée de rédaction	1 réunion + échanges de mails
Réunion réalisée	4 janv. 2010	7 déc. 2009	7 déc. 2009	4 janv. 2010
Nombre d'inscrits (% du total)	11 (34 %)	12 (38 %)	15 (47 %)	10 (31 %)
Animateur	Ineris (B. Lepot)	Cemagref (J.-M. Choubert)	Cemagref (M. Coquery)	Ineris (B. Lepot)

SGT 2 et 3

Réunion du 7 décembre 2009

(Cemagref, Antony)

Animation: JM. Choubert et M. Coquery

SGT 3 : Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage du matériel de prélèvement

**SGT 2 : Procédure de vérification (blancs)
Préleveur apporté vs. Préleveur présent sur site**

7 déc. 2009 : Ordre du jour

- 9h30 - 9h45** **Tour de table et contexte général**
- 10h 00 - 12 h30** **SGT 3 : Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage du matériel de prélèvement**
- 12h30 – 13h30** **Pause déjeuner**
- 13h30 – 16h30** **SGT 2 : Procédure de vérification (blancs)
Préleveur apporté vs. Préleveur présent sur site**



Laboratoire national de référence de l'eau et des milieux aquatiques



**RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS EN
ASSAINISSEMENT
- pratiques d'échantillonnage et de conditionnement -**

SGT3

**Le choix de la nature du matériel et de la procédure de
nettoyage du matériel de prélèvement
Compromis si recherche de plusieurs familles**

Objectif : élaboration d'un protocole pour tests ultérieurs

09h30 - 12h30, le 07 décembre 09, Cemagref Antony



Contexte

Nature particulière des flacons collecteurs des
échantillonneurs automatiques et ustensiles de
prélèvements (ex. ponctuels boues, RET)

Nettoyage des ustensiles entre deux interventions.

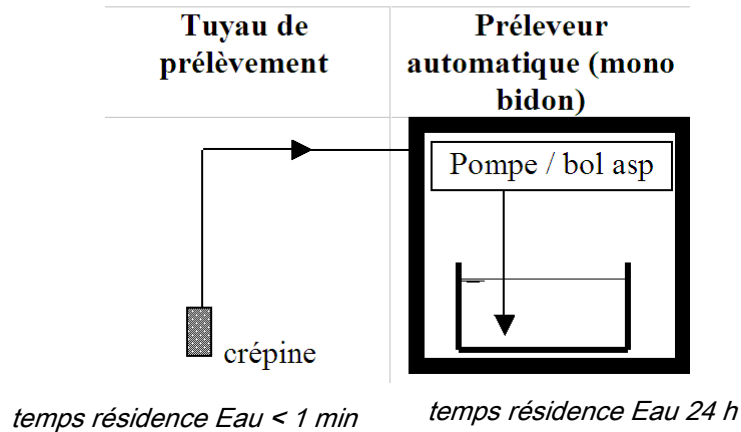
éléments à usage unique ?

protocole de nettoyage ?

+ détergent basique + eau acidifiée

+ acétone ou hexane exposition à haute température.

L'ECHANTILLONNAGE



Mode de fonctionnement

FACON DE PROCEDER

➔ Elaboration d'un tableau mentionnant, par famille de substances, la nature du flaconnage et la procédure de nettoyage adaptée

ANIMATION : Cemagref (M. Coquery)

PARTICIPANTS

- Christine LIBERT (Grand Lyon Direction de l'eau - laboratoire)
- Bénédicte LEPOT (INERIS)
- Valerie INGRAND et Sandrine DA-DALTO (Veolia Environnement)
- Estelle BAURES (LERES - EHESP)
- Franck EYMERY (Agence de l'Eau Loire Bretagne)
- Mar ESPERANZA (CIRSEE_Suez Environnement)
- Johnny GASPERI (Cereve)
- Helene BUDZINSKI (LPTC), excusé
- Irène MOZO (INSA TOULOUSE)
- Emmanuelle BOSSERT (s.o.)
- Abdelnor MOUSLI ou Denis LOSSET (Laboratoire de Rouen), excusé
- J-Marc CHOUBERT (Cemagref)

Les substances

SP	Benzène		
SP	1,2-Dichloroéthane		
SP	Dichlorométhane		
SP	Trichlorométhane		
SP	Tétrachlorure de carbone		
SP	Trichloroéthylène		
SP	Tétrachloroéthylène		
SP	Pentabromodiphényléther		
SP	C10-13 Chloroalcanes		
SP	Hexachlorobutadiène		
SP	Hexachlorobenzène		
SP	Pentachlorobenzène		
SP	Trichlorobenzène	métaux	Hg
SP	Anthracène	métaux	Li
SP	Fluoranthène	métaux	B
SP	Naphtalène	métaux	Al
SP	Benzo(a)pyrène	métaux	Ti
SP	Benzo(b)fluoranthène	métaux	V
SP	Benzo(g,h,i)perylène	métaux	Cr
SP	Benzo(k)fluoranthène	métaux	Fe
SP	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	métaux	Ni
SP	Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)	métaux	Co
SP	Alachlore	métaux	Cu
SP	Endosulfan	métaux	Zn
SP	Hexachlorocyclohexane	métaux	As
SP	aldrine	métaux	Se
SP	DDT	métaux	Rb
SP	Dieldrine	métaux	Mo
SP	Endrine	métaux	Ag
SP	Isodrine	métaux	Cd
SP	Chlorfenvinphos	métaux	Sn
SP	Chlorpyrifos	métaux	Sb
SP	Trifluraline	métaux	Ba
SP	Atrazine	métaux	Tl
SP	Simazine	métaux	Pb
SP	Diuron	métaux	U
SP	Isoproturon		
SP	Pentachlorophénol		
SP	Tributylétain		
SP	4-NP (Nonylphenols)		
SP	4-t-OP (Octylphenols)		

Autre org	Glyphosate
Autre org	AMPA
Autre org	BDE
Autre org	Octabromodiphényléther
Autre org	Decabromodiphényléther
Autre org	Hexabromodiphényléther
Autre org	Tetrabromodiphényléther
Autre org	Tribromodiphényléther
Autre org	Bisphénol A
Autre org	triclosan
Autre org	Monochlorophénols
Autre org	Dichlorophénols
Autre org	Trichlorophénols
Autre org	Tétrachlorophénols
Autre org	2-bromophénol
Autre org	2,4-dibromophénol
Autre org	2,4,6-tribromophénol
Autre org	Monobutylétain
Autre org	Dibutylétain
Autre org	tributyl phosphates
Autre org	Benzothiazoles
Autre org	4-tert-butylphénol
Autre org	4-NP1EO (Nonylphenols poly-ethoxylates)
Autre org	4-NP2EO (Nonylphenols poly-ethoxylates)
Autre org	acides alkylphenol-polyethoxy-phenoxyacetiques

Pharmaceutiques

horm/pharma	Estrone (E1) deconj.
horm/pharma	17a-estradiol (Ea2) deconj.
horm/pharma	17b-estradiol (Eb2) deconj.
horm/pharma	Estriol (E3) deconj.
horm/pharma	Ethinylestradiol (EE2) deconj.
horm/pharma	oxprénolol
horm/pharma	métoprolol
horm/pharma	timolol
horm/pharma	propranolol
horm/pharma	nadolol
horm/pharma	bétaxolol
horm/pharma	bisoprolol
horm/pharma	acébutolol
horm/pharma	aténolol
horm/pharma	sotalol
horm/pharma	sulfaméthoxazole
horm/pharma	roxithromycine
horm/pharma	cafeine
horm/pharma	carbamazépine
horm/pharma	diazepam
horm/pharma	nordiazepam
horm/pharma	Amitriptyline
horm/pharma	doxépine
horm/pharma	imipramine
horm/pharma	ibuprofène
horm/pharma	naproxène
horm/pharma	paracétamol
horm/pharma	ketoprofène
horm/pharma	aspirine
horm/pharma	diclofenac
horm/pharma	gemfibrozil
horm/pharma	clenbuterol
horm/pharma	salbutamol
horm/pharma	terbutaline
horm/pharma	Théophylline
horm/pharma	Alprazolam
horm/pharma	Bromazépan
horm/pharma	Fluoxétine

Points à aborder

De quels ustensiles/organes de prélèvement parle-t-on ?

- flacon collecteur ? – temps résidence Eau 24 h
- tuyau d'aspiration ? – temps résidence Eau <1 min
- prélèvement /pompage ou /dépression ? – temps résidence Eau <1 min
- Eau traitées tertiaires ?
- Boues

Points à aborder

Quelle nature de matériau et pour quelle famille de molécules ?

si plusieurs familles recherchées, quelle famille privilégier (compromis) ?

- Eau résiduaires brutes
- Eau résiduaires traitées secondaires
- Eau traitées tertiaires ?
- Boues

Application de Téflon en spray ?

- oui/non ?
- à quelle fréquence ?

Points à aborder

Quel protocole de nettoyage et pour quelle famille de molécules ?

si plusieurs familles recherchées, quelle famille privilégier (compromis) ?

- Eau résiduaires brutes
- Eau résiduaires traitées secondaires
- Eau traitées tertiaires ?
- Boues

Autres questions

Quels résultats peuvent être d'ores et déjà partagés, communiqués aux membres du groupe et pourraient permettre de contribuer à la synthèse ?

- sous quelle forme sont-ils disponibles ?
- quand peuvent-ils être transmis ?

Synthèse 2010

- qui s'implique ?
- avec quelle organisation ?
- pour quelle échéance ?

2011:

- Tests nécessaires ?



Laboratoire national de référence de l'eau et des milieux aquatiques



**RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS EN
ASSAINISSEMENT
- pratiques d'échantillonnage et de conditionnement -**

SGT2

**Procédure de vérification (blancs de prélèvement)
Préleveur apporté vs. Préleveur présent sur site**

Objectif : élaboration d'un protocole pour tests ultérieurs

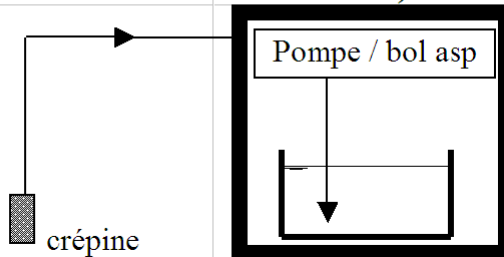
13h30 - 16h30, le 07 décembre 09, Cemagref Antony



L'ECHANTILLONNAGE

**Tuyau de
prélèvement**

**Préleveur
automatique (mono
bidon)**



temps résidence Eau < 1 min

temps résidence Eau 24 h

Contexte

Stratégie d'échantillonnage STEP, filière Eau

- échantillon moyen 24 h asservi au débit
- appareil automatique, réfrigéré, assigné au point de prélèvement

Préleveur équipés spécifiquement

1. flacon collecteur en verre
2. tuyau d'aspiration en Téflon
3. prélèvement par pompage ou bien par dépression

Questionnement

1. Vérification de la non modification des concentrations par un préleveur automatique ? (protocole de Blanc)
2. Faisabilité d'utilisation de préleveur présent sur site (p. ex. autosurveillance)
 1. flacon collecteur ?
 2. tuyau d'aspiration ?
3. Précautions vis à vis des molécules volatiles
Prélèvement par dépression nécessite-il prélèvement ponctuel séparé ?

SGT2: Mode de fonctionnement

FACON DE PROCEDER

→ mise en commun des pratiques. Réflexion sur choix et faisabilité (contraintes)

ANIMATION : Cemagref (J.-M. Choubert)

PARTICIPANTS

- Christine LIBERT (Grand Lyon Direction de l'eau - laboratoire)
- Bénédicte LEPOT (INERIS)
- Valerie INGRAND, Sandrine DA-DALTO (Veolia Environnement)
- Estelle BAURES (LERES - EHESP)
- Franck EYMERY (Agence de l'Eau Loire Bretagne)
- Jean Philippe CIRCAL (SGS)
- Emmanuelle BOSSERT (s.o.)
- Marina COQUERY (Cemagref)
- Johnny GASPERI (ex-cereve)
- Helene BUDZINSKI (LPTC, université Bordeaux 1), excusé

Procédure de vérification (blancs de prélèvement)

Les blancs du système de prélèvement ?

Définition de l'Annexe 5 (RSDE2)

Le blanc de système de prélèvement est destiné à vérifier l'absence de contamination liée aux matériaux (flacons, tuyaux) utilisés ou de contamination croisée entre prélèvements successifs. Il appartient au préleveur de mettre en oeuvre les dispositions permettant de démontrer l'absence de contamination. [...] il devra être fait obligatoirement sur une durée de 3 heures minimum [...] et pourra être réalisé en laboratoire en faisant circuler de l'eau exempte de micropolluants dans le système de prélèvement.

Informations restant à préciser :

Nature de l'eau « exempte de micropolluants » : Eau robinet ? Eau déminéralisée ? Evian ? ...

Entrée et/ou Sortie Step ? Matériau ayant déjà prélevé *Eaux résiduaire avant l'essai* ? (rôle de l'historique de fonctionnement ?)...

... Les concentrations mesurées sont-elles réellement transposables aux Eaux résiduaire ? (niveau concentration, conditions pH)

Proposition de protocole

Utiliser de matériel de prélèvement ayant subi une étape de lavage

Réaliser essais avec eau d'entrée ou de sortie Step

"Mise en route" prélèvements automatiques avant essai (mini 10 litres)

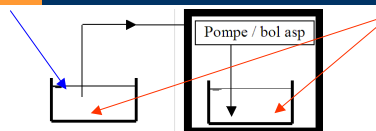
Prélèvement sur Step (eau résiduaire brute ou traitée), et stockage dans un second récipient adéquat

Pompage par le préleveur, et stockage dans un second récipient adéquat

Mise en route + Prél. ponctuel

Blanc préleveur

Analyses



Pertinence d'essai avec de l'eau résiduaire brute ? (évolution pendant transport ?)

Utilité d'essai avec de l'eau « exempte de micropolluants » ?

Si oui, usage Eau du Robinet possible ? (Eau Evian ?)

Utilisation Préleveurs présents sur site (step)

Points à aborder

Les préleveurs de Steps peuvent-ils être utilisés en l'état pour l'analyse des micropolluants ?

ou

Nécessitent-ils une modification de la nature des organes de prélèvements (quelles parties) ?

Nettoyage : quelles parties, comment ?

Sont-ils aptes à la mesure des substances volatiles ?

Méthode d'évaluation ? Nombre de site, Entrée et/ou sortie STEP ?

Substances ciblées ?

Questions vis à vis des préleveurs automatiques de STEPS

Nature des matériaux employés (3 niveaux)

1. matériau du système en place ?

[utilisation d'un récipient collecteur plastique lavé à grande eau : pour quelles substances est-ce possible ?]

2. flacon collecteur verre ou Téflon

[pour quelles substances est-ce indispensable ?]

3. flacon collecteur verre, bol verre, tuyau Téflon

[pour quelles substances est-ce indispensable ?]

Questions vis à vis des préleveurs automatiques de STEPS

Préparation (nettoyage à réaliser) ?

- Flacon collecteur

- rinçage à l'eau (potable ?, déminéralisée ?). Quelle partie ?*
- nettoyage chimique ? Comment et quelle partie ?*

- Récipient/bol aspiration:

- rinçage à l'eau (potable ?, déminéralisée ?). Quelle partie ?*
- nettoyage chimique ? Comment et quelle partie ?*

- Tuyau :

- changement par du neuf ?*
- nettoyage (si démontage autorisé) à l'eau (laquelle ?); nettoyage chimique ?*

Protocoles (1/2)

Visite préliminaire (éléments à relever)

- *marque préleveur, date de mise en service*
- *mode de pompage (dépression ou pompe péristaltique)*
- *mode de fonctionnement (X mL / h ou X mL/m³)*
- *nature matériaux (tuyaux, récipient collecteur, système de distribution)*

Protocoles (2/2)

Pertinence Préleveur automatique STEP

- *Prélèvement STEP vs. prélèvement rapporté*
 - *lieu : entrée de STEP ? ; sortie de STEP ?*
 - *combien de fois ? Durée du test ?*
 - *sites possibles ? sites à éviter ?*
 - *quelles contraintes d'accès un test sur site peut-il poser vis à vis de la modification de la nature des organes (tuyau, bol, récipient collecteur) ou démontage pour lavage*
- [rappel : matériel vérifié annuellement par un service indépendant]*

Test pour les molécules volatiles (COHV) et HAP ?

- *Prélèvement /dépression vs. prélèvement /pompe péristaltique*

Questions vis à vis des substances

- *molécules à cibler ?*
- *phases à analyser (autre que dissous) ?*
- *incertitude et limite de quantification ?*
- *coût ?*
- *période pour envoi des échantillons ?*
- *délai retour des résultats ?*

Autres questions

Quels résultats peuvent être d'ores et déjà partagés, communiqués aux membres du groupe et pourraient permettre de contribuer à la synthèse ?

- *sous quelle forme sont-ils disponibles ?*
- *quand peuvent-ils être transmis ?*

Tests et traitement des données ?

- *qui pilote ?*
- *qui réalise ?*
- *qui traite ?*
- *pour quelle échéance ?*

SGT 1 et 4

Réunion du 4 janvier 2010

(Ineris, Paris)

Animation: B. Lepot

SGT 1 : l'homogénéisation lors du conditionnement
Objectif : Elaboration d'un protocole pour tests ultérieurs

SGT 4 : la conservation des échantillons avant analyse

4 janv. 2020 : Ordre du jour

- 9h30 - 9h45** **Tour de table**
- 9h45 - 10h 15** **Bilan des premières décisions (SGT2&3)**
-
- 10h 15 - 12 h30** **SGT 1 : l'homogénéisation lors du conditionnement**
Objectif : Elaboration d'un protocole pour tests ultérieurs
- 12h30 – 13h30** **Pause déjeuner**
-
- 13h30 – 17h00** **SGT 4 : la conservation des échantillons avant analyse**

Décisions SGT2 & SGT3

✓ Animation CEMAGREF : 7 décembre 2009 à Antony

✓ Points statués utiles pour nos sous-groupes :

- Les substances : 41 SP, métaux (liste élargie) + autres substances appartenant au RSDE
- Substances problématiques : DEHP, tributylphosphate, alkylphénols

4 janvier 2010

Famille	Substances*	COHV
Alkylphénols	Monylphénols	Hexachloropentadiène
	NP10E	1,2 dichloroéthane
	NP10F	Chlorure de méthylène
	GP10E	Hexachlorobutadiène
	GP10F	Chloroforme
	GP20E	Tétrachlorure de carbone
Anilines	2-chloroaniline	Chloroprène
	3-chloroaniline	3-chloroprène (chlorure d'allyle)
	4-chloroaniline	1,1 dichloroéthane
	4-chloro-2-nitroaniline	1,1 dichloroéthylène
	1,4-dichloroaniline	1,2 dichloroéthylène
Autres	Chloroalcools Cu, Cr	Hexachloroéthane
	Biphényle	1,1,2,2-tétrachloroéthane
	Epichlorohydrine	Tétrachloroéthylène
	Tributylphosphate	1,1,1-trichloroéthane
BDE	Acide chloroacétique	1,1,2-trichloroéthane
	Tétrabromodiphényléther BDE 47	Trichloroéthylène
	Pentabromodiphényléther BDE 99	Chlorure de vinyle
	Pentabromodiphényléther BDE 100	2-chlorotoluène
	Hexabromodiphényléther BDE 154	3-chlorotoluène
	Hexabromodiphényléther BDE 183	4-chlorotoluène
	Heptabromodiphényléther BDE 183	Chlorure de vinyle
	Décabromodiphényléther BDE 209	Chlorotoluènes
		2-chlorotoluène
		3-chlorotoluène
BTEX	Benzène	HAP
	Ethylbenzène	4-chlorotoluène
	Toluène	Fluoranthène
	Xylènes (Somme o,m,p)	Naphtalène
Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène	Acénaphthène
	Pentachlorobenzène	Benzo (a) Pyrene
	1,2,3 trichlorobenzène	Benzo (b) Fluoranthène
	1,2,4 trichlorobenzène	Benzo (g,h,i) Perylène
	1,2,3,4 tetrachlorobenzène	Benzo (k) Fluoranthène
	Chlorobenzène	Indène (1,2,3-cd) Pyrene
	1,2 dichlorobenzène	Cadmium et ses composés
	1,3 dichlorobenzène	Plomb et ses composés
	1,4 dichlorobenzène	Mercuré et ses composés
	1,2,4,5 tetrachlorobenzène	Nickel et ses composés
1-chloro-2-nitrobenzène	Arsenic et ses composés	
1-chloro-3-nitrobenzène	Zinc et ses composés	
1-chloro-4-nitrobenzène	Cuivre et ses composés	
Chlorophénols	Pentachlorophénol	Chrome et ses composés
	4-chloro-3-méthylphénol	Nitro aromatiques
	2-chlorophénol	2-nitrotoluène
	3-chlorophénol	Nitrobenzène
4-chlorophénol	Organétains	
	Tributylétain cation	
	Dibutylétain cation	
	Monobutylétain cation	
	Tripénylétain cation	

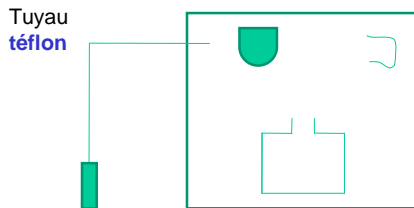
PCB	PCB 28
	PCB 52
	PCB 101
	PCB 118
	PCB 138
	PCB 153
Pesticides	PCB 180
	Triallurine
	Alachlore
	Atrazine
	Chlorfenvinphos
	Chlorpyrifos
	Diazinon
	Imaza Diuron
	Para Endosulfan
	Para Endosulfan
Ala	
Hexachlorocyclohexène	
Isoma Somère Lindane	
Isosururon	
Simazine	
Paramètres de suivi	Demande Chimique en Oxygène ou Carbone Organique Total
	Matières en Suspension

35

Décisions SGT 3 : Choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage du matériel de prélèvement

Echantillonneur automatique réfrigéré

Dépression : Pompe péristaltique
Bol en verre recommandé : Tuyau d'écrasement
 mais non imposé **siliconé**



Crépine :
oui : eau entrée de STEP,
non : eau sortie

Flaconnage **verre**
 Flacon de collecte

4 janvier 2010

- Elaboration d'une procédure de nettoyage des différents organes de l'échantillonneur
- Détergent + eau acidifiée + solvant + rinçage à l'eau
- Volume, Temps de contact, fréquence
- Idem pour parties non changées (bol, etc...)
- Matériel dédié au site

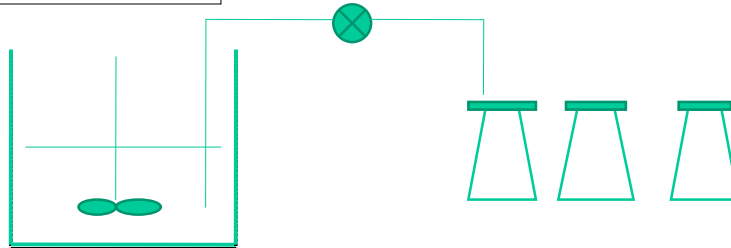
SGT 1 : Homogénéisation lors du conditionnement

- Réaliser un échantillonnage représentatif de l'effluent en limitant le risque de contamination et/ou adsorption, ceci en vue d'assurer la qualité des données de concentrations obtenues
- ⇒ **Prélèvement, conditionnement**
- **C'est-à-dire** de constituer des sous-échantillons provenant d'un même échantillon **de nature équivalente**, notamment en ce qui concerne leur teneur en matières en suspension (pollution particulaire).
 - **Pour cela** : nécessité d'utiliser un système efficace d'homogénéisation de l'échantillon pour la répartition de l'échantillon moyen dans les flacons destinés aux laboratoires.
 - **Mais attention** : ce système ne doit pas contaminer l'échantillon

SGT 1 : Homogénéisation lors du conditionnement

- **Il n'existe pas** de protocole de référence pour l'homogénéisation de l'échantillon moyen ⇒ chaque organisme préleveur utilise sa propre méthode : agitation manuelle ou mécanique, continue ou séquentielle.
- **Si cette étape d'agitation est mal réalisée**, elle engendre de fortes différences de concentration en MES dans les flacons destinés aux laboratoires, préjudiciable surtout lors de l'analyse de composés hydrophobes dans le cas des eaux usées brutes. On peut penser que pour les eaux de sortie (taux de MES plus faibles) l'influence d'une mauvaise homogénéisation de l'échantillon sur le résultat est moindre, de même que pour les composés hydrophiles.
- Pour mémoire, dans l'annexe technique de la nouvelle circulaire de l'action post-RSDE (5 janvier 2009), **aucune recommandation technique n'est mentionnée**. L'élaboration d'un protocole précis permettrait une mise en œuvre plus systématique.

Système agitation :
Nature et forme de la
pale (téflon, inox)??



Volume flacon
collecteur
10 L à 20 L
Flaconnage verre

Mise en flacon :
par système de pompage ou
entonnoir de répartition ???

4 janvier 2010

SGT 1 : Homogénéisation lors du conditionnement

- **Questions relatives à l'utilisation d'un système efficace d'homogénéisation de l'échantillon ?**
 - *Homogénéisation en vue d'obtenir un échantillon homogène : Lieu de mise en œuvre ? Risques associés (contamination), faisabilité ?*
 - *Au laboratoire ?*
 - *Sur le terrain ?*
 - *Selon possibilité protocole identique ou différent ?*
 - *Choix du système d'homogénéisation ?*
 - *Agitation manuelle,*
 - *agitation mécanique } continue ou séquentielle*
 - *Nature et forme de la pale d'agitation*
 - *Inox : quid métaux, protocole pour vérifier si impact (relarguage)*
 - *Téflon : quid des perfluorés*
 - *vitesse d'agitation*
 - *Selon le choix, prendre en compte des phénomènes de relarguage et d'absorption*

4 janvier 2010

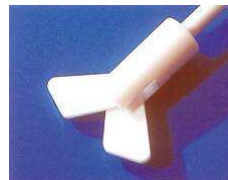
40

SGT 1 : Homogénéisation lors du conditionnement

• Forme de la pale d'agitation



En acier inoxydable



Tige en PTFE



En acier inoxydable, recouvert de PTFE.



SGT 1 : Homogénéisation lors du conditionnement

• Questions relatives à l'utilisation d'un système efficace d'homogénéisation de l'échantillon ?

- Procédure de nettoyage de la pale d'agitation afin d'éviter les contaminations d'un site à l'autre et contaminations liées au matériau (pale) : à définir ??
 - Idem Organe de l'échantillonneur ??? : Détergent + eau acidifiée + solvant + rinçage à l'eau, fréquence, temps de contact ???
- Méthodologie de distribution dans les flacons :
 - en validant le fait que les flacons sont fournis, et conditionnés par le laboratoire d'analyse
 - Système de transfert : recensé lors de l'enquête : tuyau + Pompage mécanique, remplissage avec Entonnoir
 - Une autre méthode mise en œuvre par les organisateurs d'essais interlaboratoires : soutirage et distribution 1/3, 1/3 ; 1/3 par flacon
- Si choix Pompage mécanique : Nature des tuyaux (téflon)
- Quid des substances volatiles ?? COHV perte lors de l'homogénéisation ???

SGT 1 : Homogénéisation lors du conditionnement

- Les réponses à ces questions passent à l'élaboration d'un protocole de test et des mesures.
- **Protocole de test envisagé et questions associées :**
 - Discuté lors du SGT 3 (7 déc 2009) : *méthodologie à définir avec le SGT 1* : **Protocole sur nature de la pale (inox ou téflon) ?**
 - Essais sur différents effluents à différents pH (*milieu acide, neutre, basique, etc...*)
 - Durée,
 - Nombre d'essais à réaliser
 - *Quid des volatils ??? :*
 - Essais avec différentes formes de pales, à différentes vitesses d'agitation, durée d'homogénéisation variable,.....

SGT 4 : Conservation des échantillons avant analyse

- Les eaux, en particulier les eaux résiduaires, les eaux industrielles sont susceptibles de se modifier par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques qui peuvent avoir lieu entre l'instant du prélèvement et le début de l'analyse.
- La nature et l'intensité de ces réactions sont souvent telles que, si les précautions nécessaires ne sont pas prises pendant l'échantillonnage, le transport et le stockage, les concentrations déterminées peuvent être différentes de ce qu'elles étaient au moment du prélèvement.

- La difficulté est de :
 - préserver l'intégrité de l'échantillon entre échantillonnage et analyse en terme de concentration et de partition,
 - limiter la disparition de certaines molécules (biodégradation, adsorption sur les parois, volatilisation),
 - minimiser la modification de la partition de substances entre phases dissoute et particulaire.
- Lors de la recherche de micropolluants dans un effluent, la présence des micropolluants est généralement à l'état de trace ce qui nécessite une attention encore plus poussée sur les précautions à prendre pour la conservation de l'échantillon entre l'instant du prélèvement et le début d'analyse.

- **Objectif** : conservation de l'échantillon moyen collecté –c'est-à-dire conservation entre le moment du retrait du flacon collecteur de l'échantillonneur jusqu'à l'analyse au laboratoire.
- *La phase de prélèvement ne sera pas abordée dans ce sous groupe, vu que les conditions de conservation existent déjà (prélèvement dans un échantillonneur réfrigéré)*
- **Guide ISO 5667-3** « Manipulation et conservation des échantillons d'eaux » est en cours de révision depuis 2008. Les orientations de ce guide \implies changement de statut **NORME** (version à l'état DIS) et différenciation des conditions de conservation durant le transport et au laboratoire.

SGT 4 : Conservation des échantillons avant analyse

- Conditions de réfrigération différentes durant le transport et au laboratoire.
 - Durant le transport des échantillons, les échantillons seront stockés dans une enceinte réfrigérée capable de maintenir une température entre 2 et 8 °C. La température de l'enceinte réfrigérée devra être contrôlée.
 - Les conditions de réfrigération au laboratoire sont à une température entre 1 - 5 °C.
- Retours du séminaire :
 - difficile d'assurer une température de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ lors du transport en particulier l'été (il faut un certain temps et suffisamment de pains de glace pour que la température des échantillons diminue, et se maintienne).
 - La mise en place dans les glacières de capteurs de température avec puces enregistreuses pour connaître l'évolution de la température lors du transport *a posteriori* est envisagée par les organismes préleveurs.

SGT 4 : Conservation des échantillons avant analyse

- **Questions relatives à la température de conservation des échantillons ?**
 - *A statuer ? Orientation de la norme ISO 5667-3 avec prise en compte des 2 conditions ?*
 - *Durant le transport : enceinte capable de maintenir une température entre 2 et 8°C*
 - *Au laboratoire : enceinte capable de maintenir une température entre 1 et 5°C*
- **Questions relatives au délai entre le conditionnement des échantillons destinés au laboratoire et la réception au laboratoire ?**

Les réponses au questionnaire ont indiqué que les échantillons sont réceptionnés 24 heures au plus après le conditionnement (transport en glacières avec accumulateurs de froid). Ce compromis est jugé satisfaisant.

 - *A statuer : réception au laboratoire maximum 24 heures après le conditionnement sur site.*

- **Tableau de synthèse et questions associées**
 - Une synthèse sera réalisée sous forme d'un tableau indiquant la nature du flaconnage, type de flaconnage et conditions de préservation avant analyse par famille de substances.
- **Les questions ci-dessous permettent de préciser le domaine d'application et de renseigner quelques rubriques attendues :**
 - Quelle nature de matériau et pour quelle famille de molécules ?
 - si plusieurs familles recherchées, quelle famille privilégiée (compromis) ?
 - Quid des COHV ?

*Quels résultats peuvent-ils être d'ores et déjà partagés, communiqués aux membres du groupe et pourraient permettre de contribuer à la synthèse ? Sous quelle forme sont-ils disponibles ?
Peuvent-ils être transmis lors de cette réunion ?*

Proposition d'une trame : à discuter

Paramètres	Flaconnage	Particularités	Conservation durant transport	Délai entre fin de prélèvement et réception au labo	Conservation laboratoire	Délai avant étape de préparation	autre
HAP	Verre brun, Capsule téflon ou feuille de papier aluminium calcinée	À l'obscurité	Entre 2 et 8°C , contrôle par enregistreurs température	24 H maximum	Réfrigération entre 1 et 5°C		Mesure des MES en parallèle pour définir si analyse particulière et aqueuse



Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

Merci de votre collaboration

**RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS EN
ASSAINISSEMENT
- pratiques d'échantillonnage et de conditionnement -**

SGT 1 à 4