



Choix de la nature du matériel et procédure de nettoyage du matériel de prélèvement (SGT3)

Blancs de prélèvement et procédure de vérification (SGT2)

Jean-Marc CHOUBERT
Clément CRETOLLIER
Marina COQUERY



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

PLAN DE LA PRESENTATION

1. Introduction
2. Questions posées
3. Travaux menés
 - méthodes
 - principaux résultats
4. Procédures



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

1. EN GUISE D'INTRODUCTION

- contexte, dont les principales étapes
- spécificités pour les micropolluants
- la pratique (témoignages 2008)

Echantillonneur automatique réfrigéré



Echantillonneur automatique réfrigéré + asservis au débit

Tuyau
Prélèvement (aspiration, pompe)
Distribution
Récipient collecteur

Les étapes ...

Conditionnement

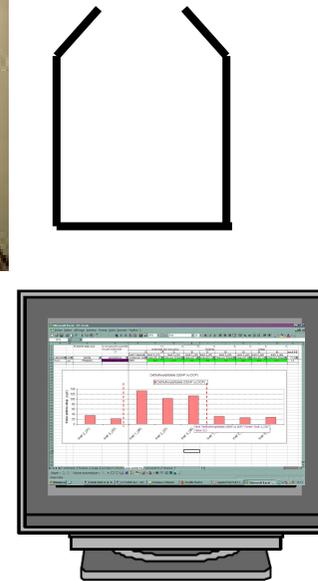


Echantillon moyen

Mesure de débit



Echantillonnage

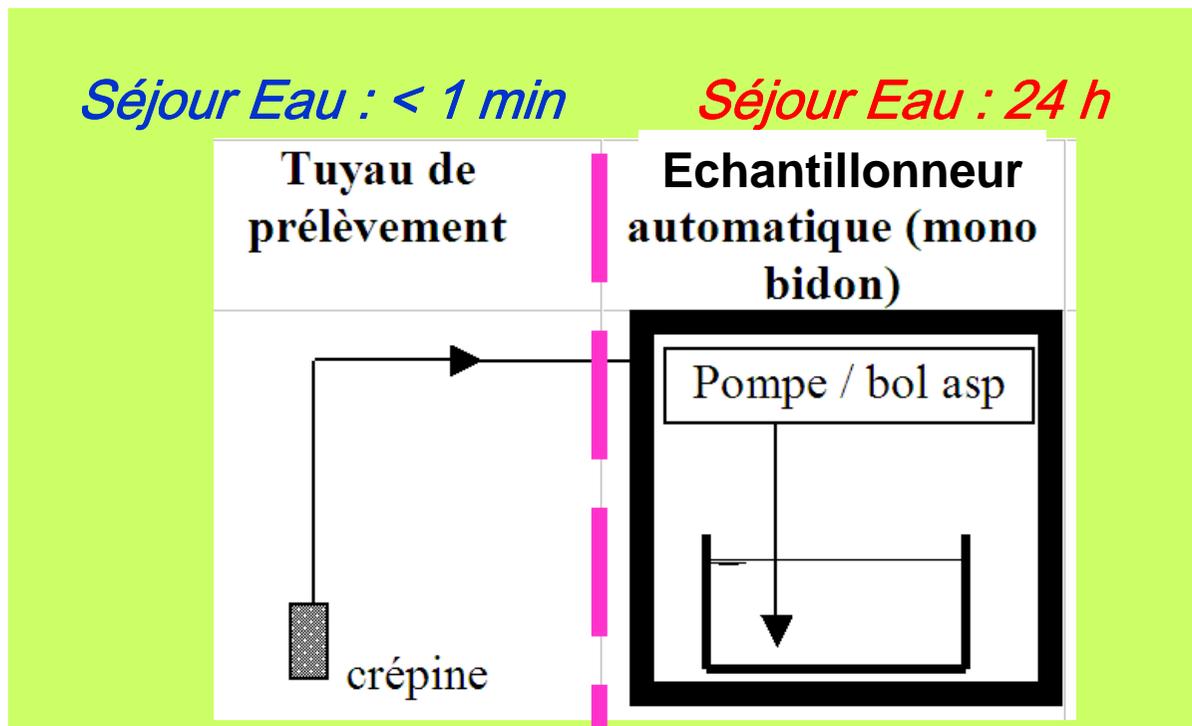


Traitement des données



L'analyse

Spécificités pour les micropolluants



RAPPEL:

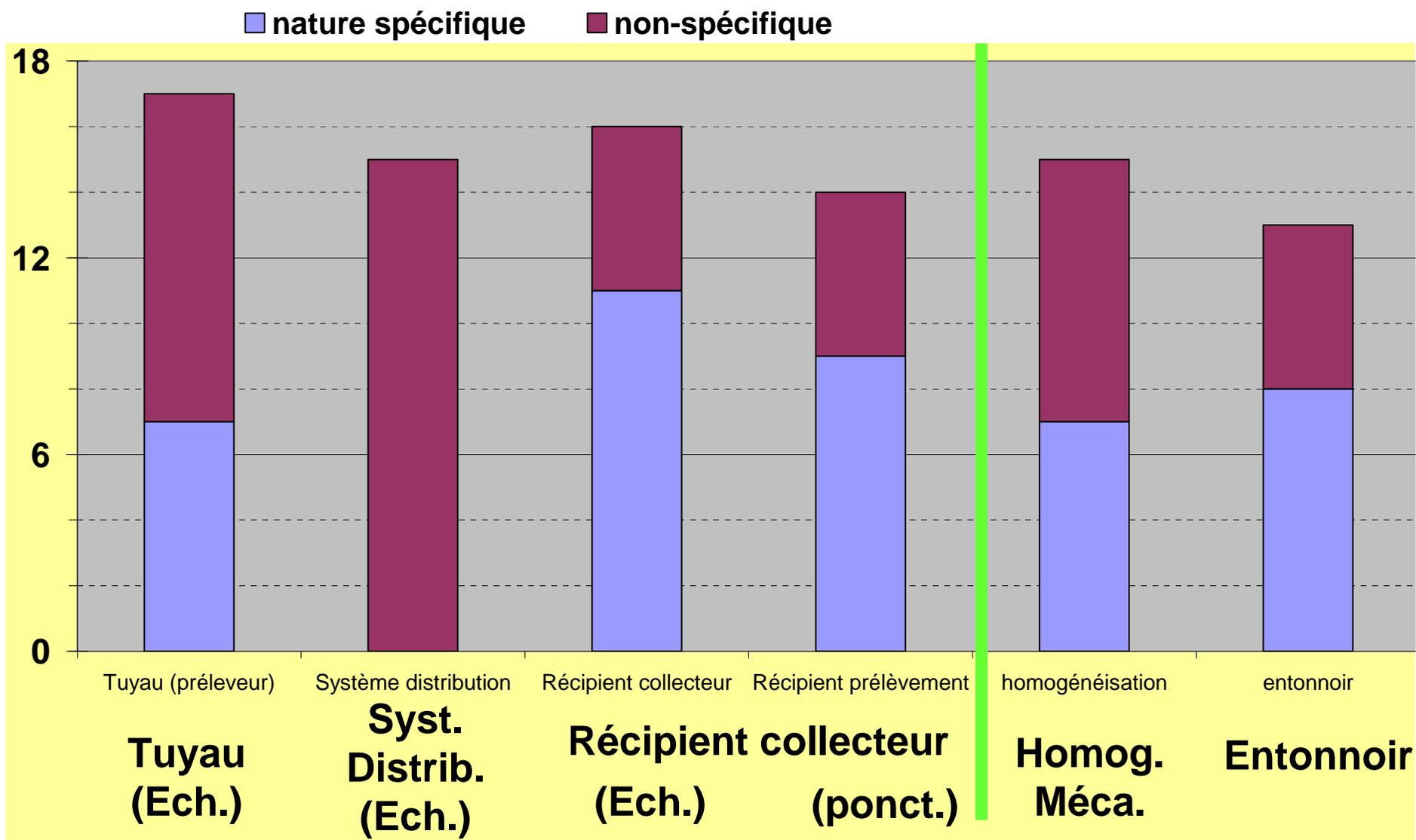
- Echantillonneur automatique réfrigéré
- Asservissement au débit
- Tuyau, Prélèvement (aspiration, pompe), Distribution
- Stockage (récipient collecteur)

Si objectif: recherche substances organiques et inorganiques sur même échantillon
Flaconnage collecteur → verre (10 à 20 L), assigné au point de prélèvement
Tuyau d'aspiration → Téflon
Prélèvement → pompe péristaltique, ou, pompe à dépression
Organe intermédiaire → tuyau souple, bol (verre recommandé)
Nettoyage → indispensable
Blanc → recommandé

Si objectif: recherche de métaux (hors Hg) → plastique lavé à l'acide nitrique

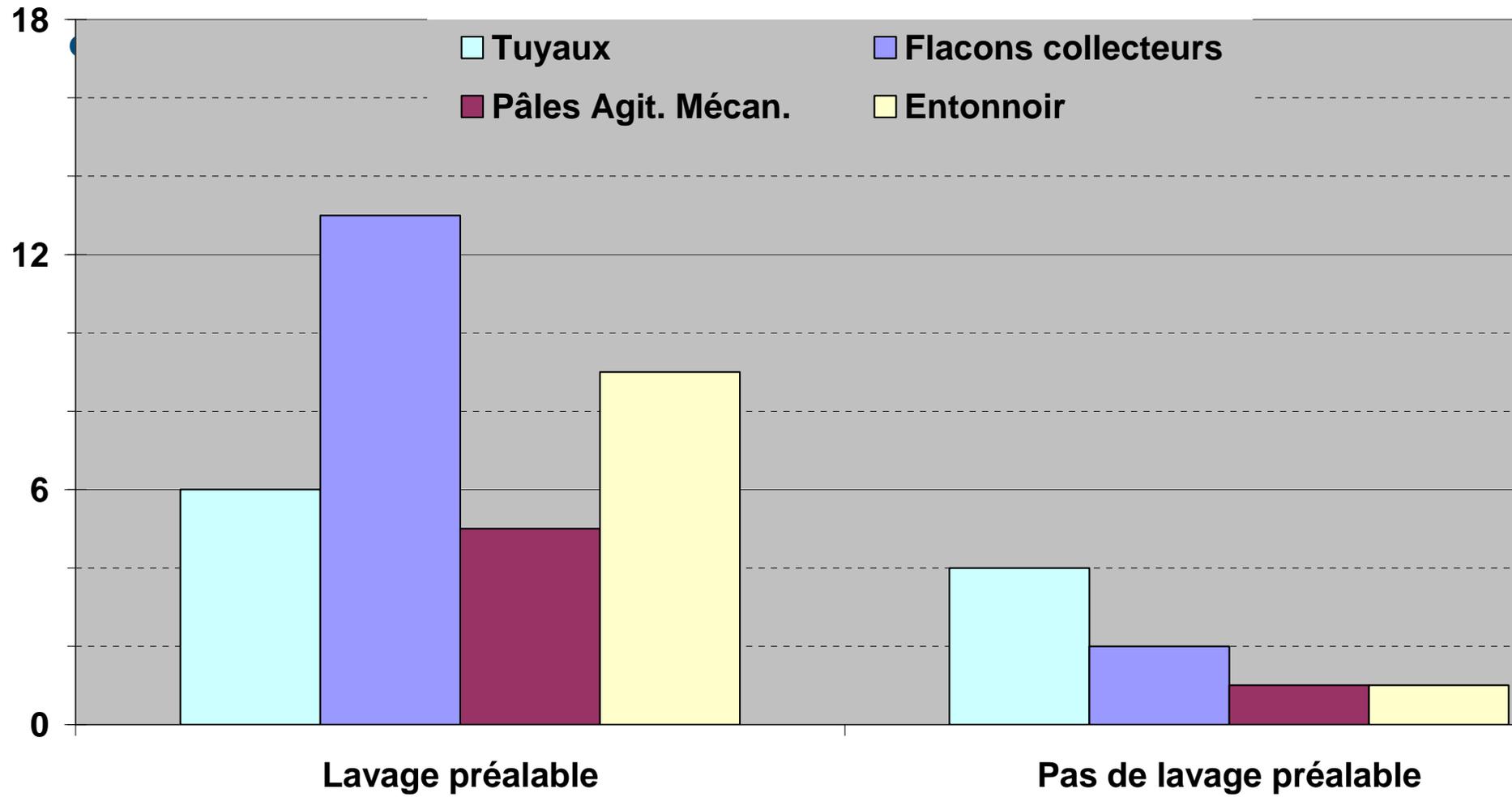
La pratique (questionnaire 2008)

ex. nature du matériel d'échantillonnage



La pratique (questionnaire 2008)

ex. lavage



2. QUESTIONS POSÉES

- choix des matériaux du matériel de prélèvement / compromis
- matériel de prélèvement pour les volatils
- procédure de nettoyage du matériel de prélèvement
- procédure de vérification (blancs)



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

3. TRAVAUX MENÉS

- méthode
- principaux résultats

Différents Tests expérimentaux

3.a. Nature matériaux

Exemple : pâle d'agitation

- **pâle Inox**
- **pâle Inox + spray Téflon**

vs. Pâle Téflon

3.b. Nature matériaux

Exemple : échantillonneurs de STEP

- **éch. STEP sans modification**
- **éch. STEP avec collecteur verre**

vs. Ech. dédié (verre + Téflon)

3.c. Matériels

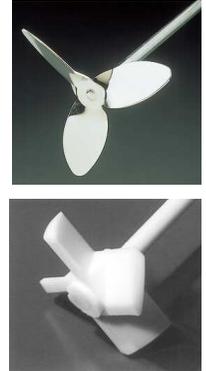
Exemple : substances volatiles

- **pompe à dépression (bol)**
- **homogénéisation mécanique**

vs. pompe péristaltique

3.a. Nature des matériaux (pâle agitation)

Y a-t-il contre-indication d'utilisation d'une pâle d'agitation en Inox lors du conditionnement ? (vs. Téflon)



Mode opératoire :

- *prélèvement ponctuel (2 ERU + 1 ET) sur 2 STEP (1 rurale, 1 urbain)*
- *chaque effluent réparti dans 3 bonbonnes verre*
- *agitation 1h, pour chacune des pâles (Inox, Inox+spray téflon, Téflon)*
- *conditionnement*

Substances étudiées :

DEHP, tributylphosphate, alkylphénols (NP, OP), tert-butylphénols
Organo-étain (mono/di/tri), PBDE, Pesticides (diuron, atrazine) {brut}

métaux (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Hg)
{dissous, total}

Nature des matériaux (pâle agitation)

Bilan détaillé

RSD trois types de pâles

Inox

Inox+spray téflon

Téflon)

Atrazine
Phosphate de tributyle
Diuron
Diéthylhexylphtalate (DEHP ou DOP)
Dibutylétain (DBT)
Monobutylétain (MBT)
Tributylétain (TBT)
4-tert-butylphénol
Nonylphénol (mélange technique)
4-para-nonylphénol
NP2OE
OP2OE
Hg(tot) rouen
Ni(d)
Cu(d)
Zn(d)
Cd(d)
Pb(d)
Hg(d)
Ni(t)
Cu(t)
Zn(t)
Cd(t)
Pb(t)

BILAN ERU	
Moy RSD	Nb
8%	1
32%	4
15%	4
9%	4
29%	3
8%	1
13%	4
13%	4
13%	2
19%	2
18%	2
-	-
28%	2
34%	4
9%	4
9%	4
20%	4
10%	4
28%	4
31%	4
5%	4
3%	4
16%	2
5%	4

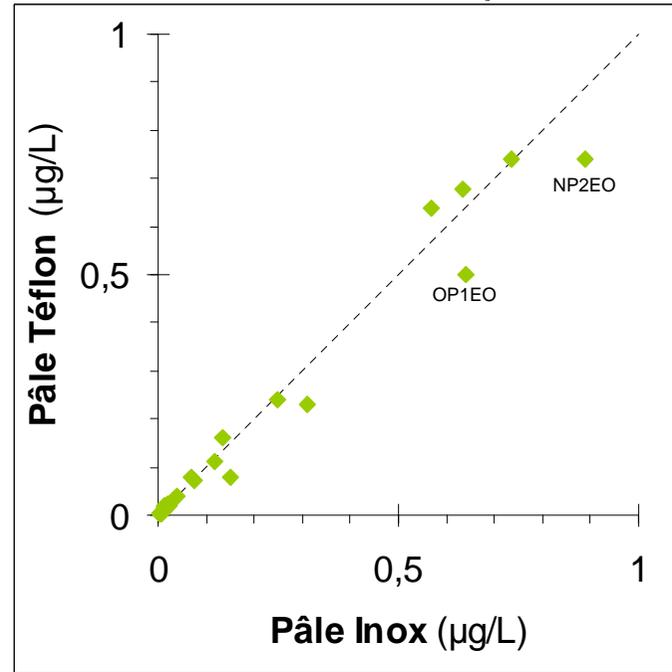
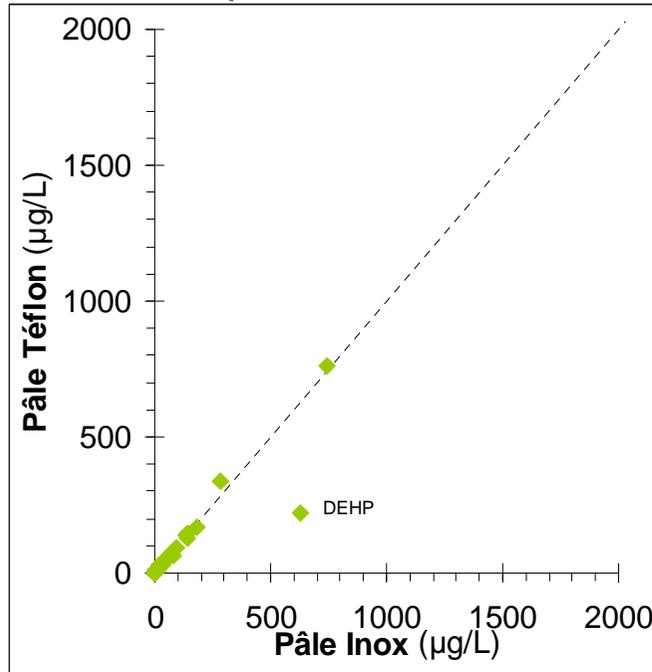
BILAN ET	
Moy RSD	Nb
10%	1
16%	2
13%	1
76%	2
12%	1
68%	1
	0
13%	1
	0
	0
39%	1
6%	1
	0
20%	2
29%	2
5%	2
5%	2
5%	2
8%	2
51%	2
4%	2
5%	2
	0
10%	2

Légende RSD	
	0 à 20%
	20 à 50 %
	> 50 %

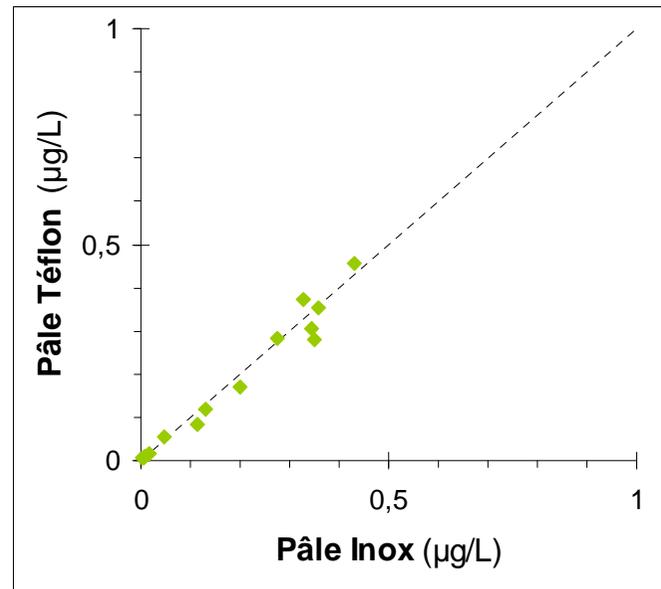
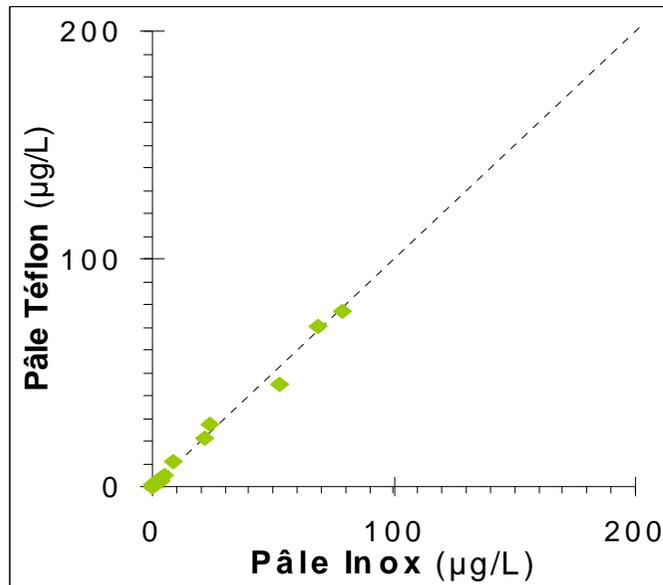
Pâte : Téflon vs. Inox

(toutes substances confondues)

ENTREE STEP

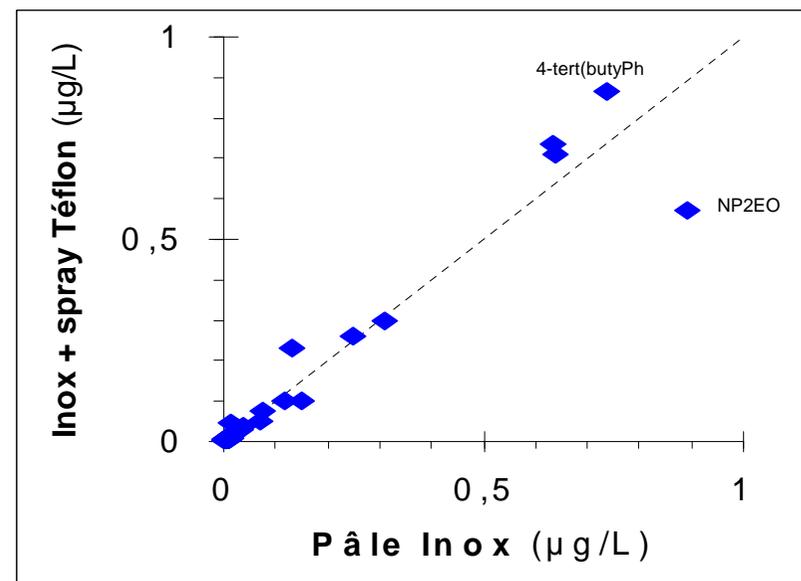
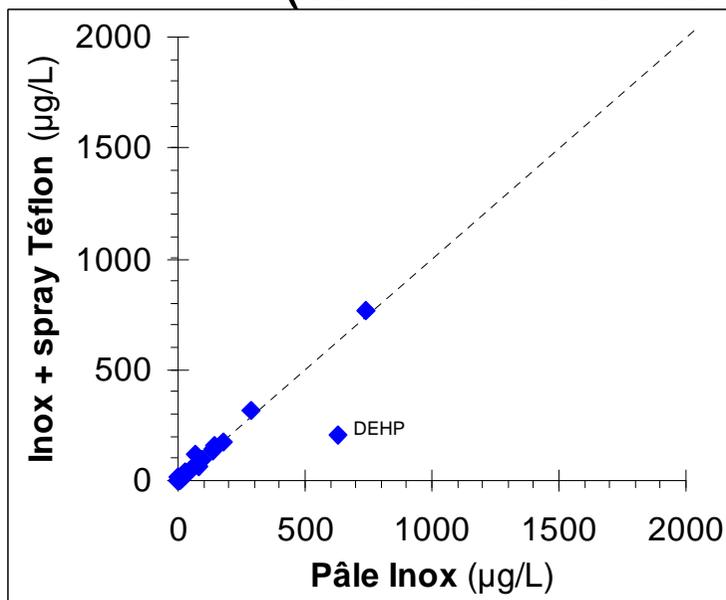


SORTIE STEP

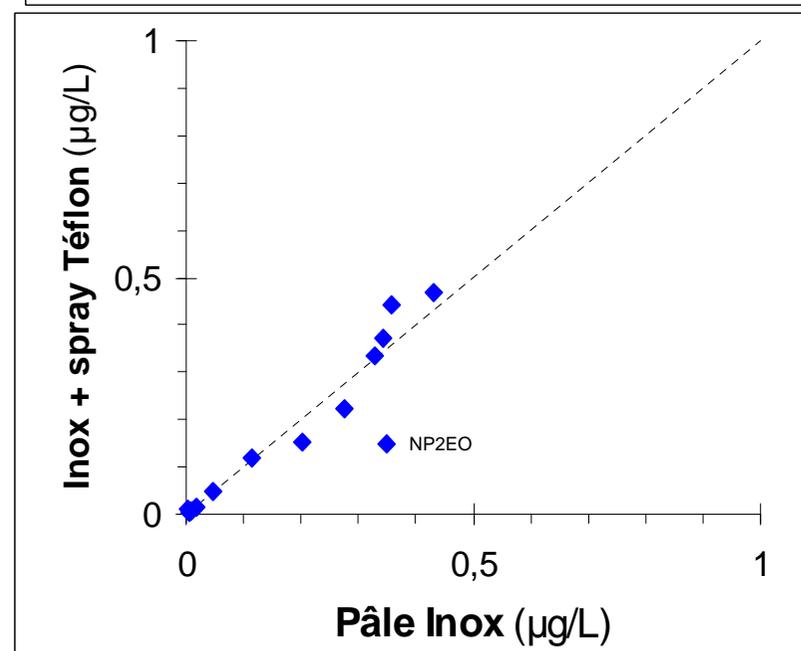
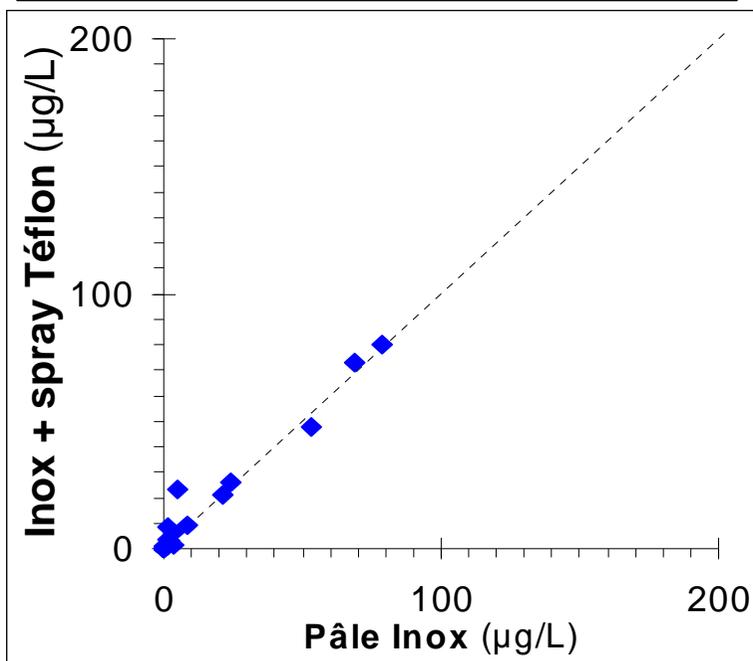


Pâte : Inox + spray téflon vs. Inox (toutes substances confondues)

ENTREE STEP



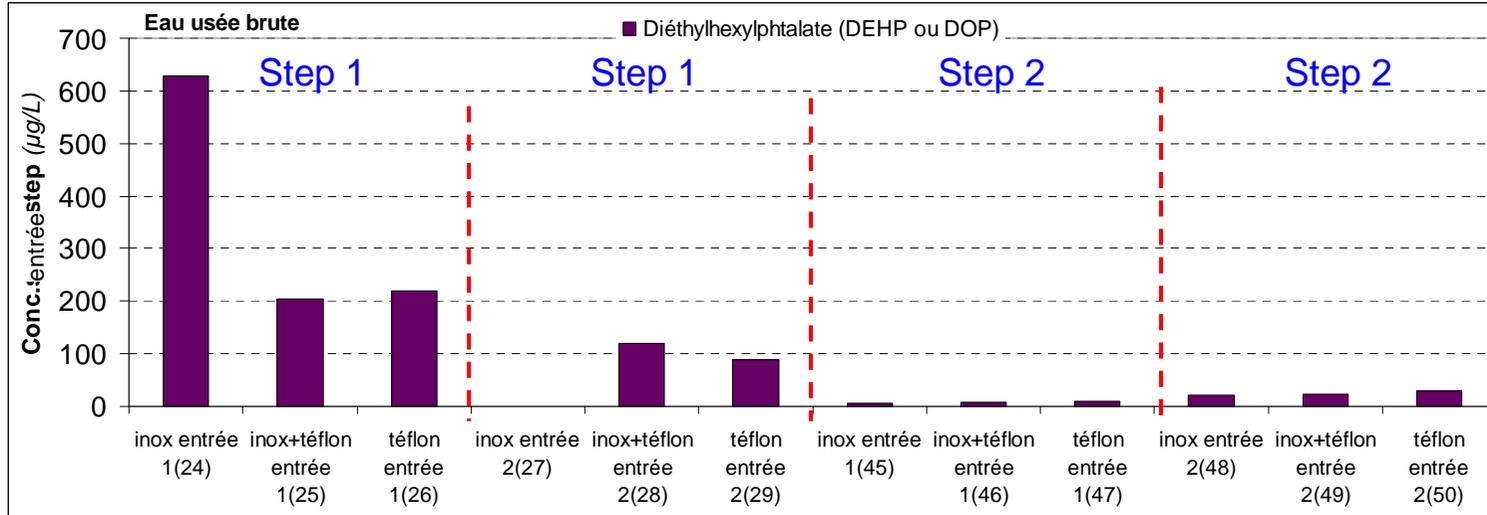
SORTIE STEP



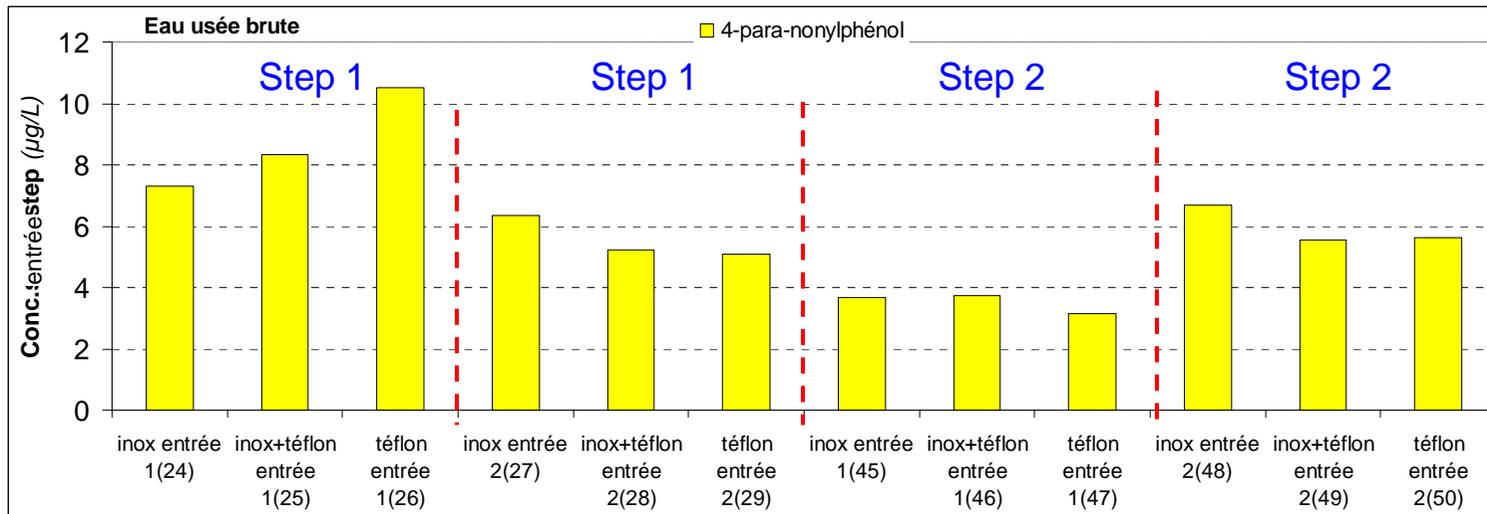
Nature des matériaux (pâle agitation)

exemple données individuelles - entrée STEP

DEHP



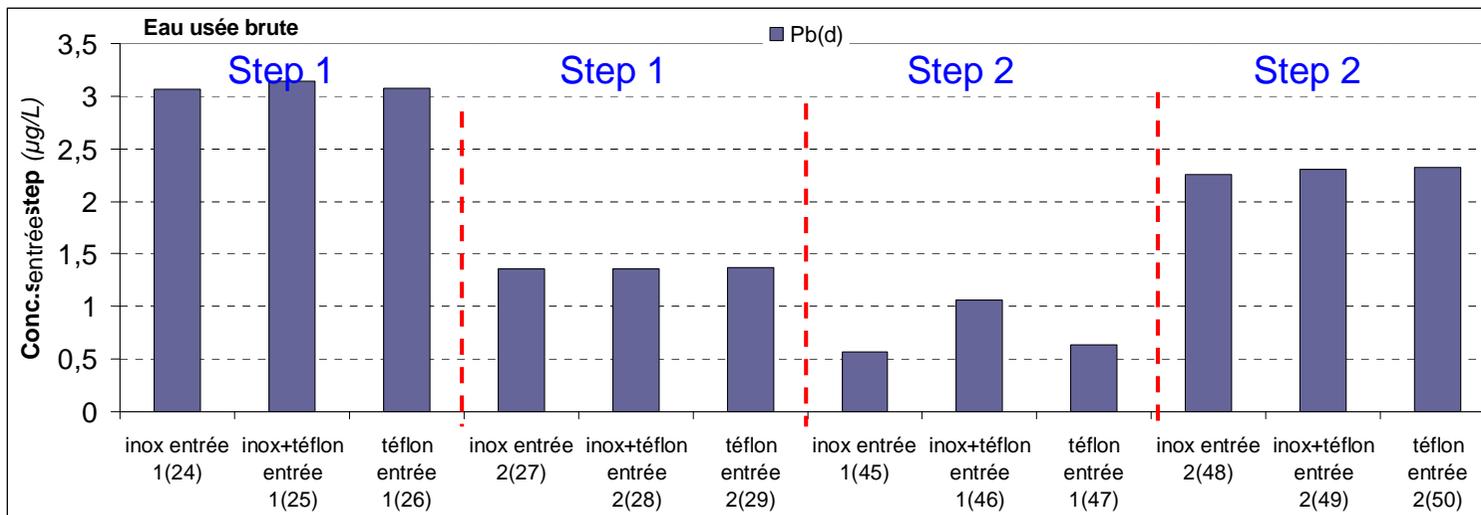
4-NP



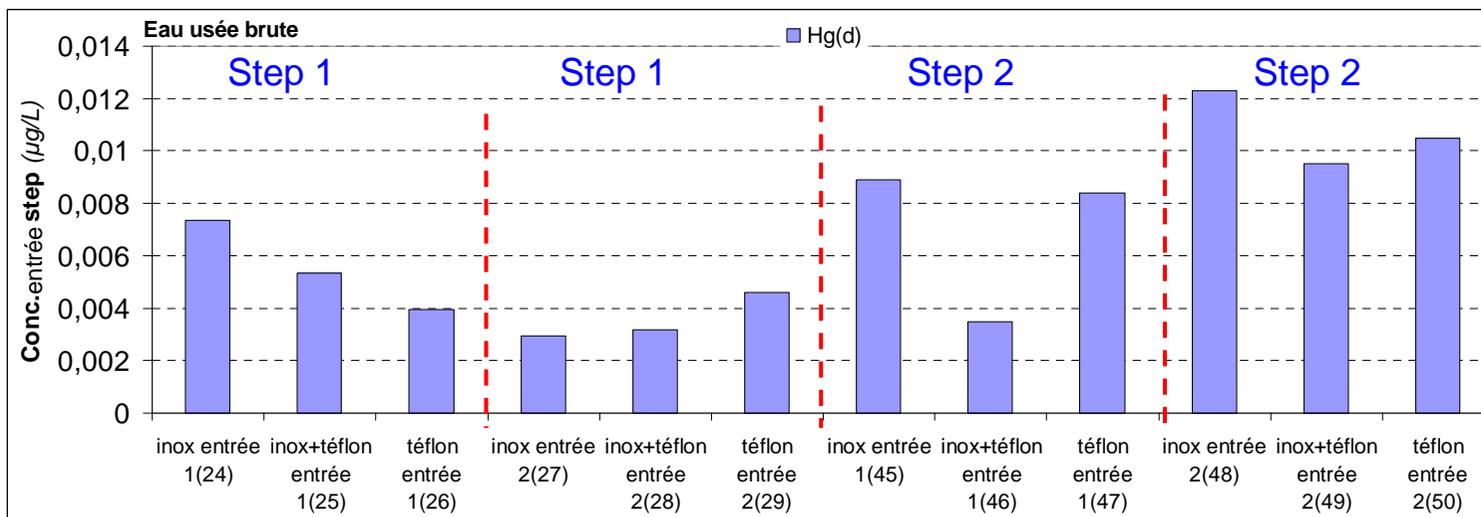
Nature des matériaux (pâle agitation)

exemple données individuelles - entrée STEP

Pb
dissous

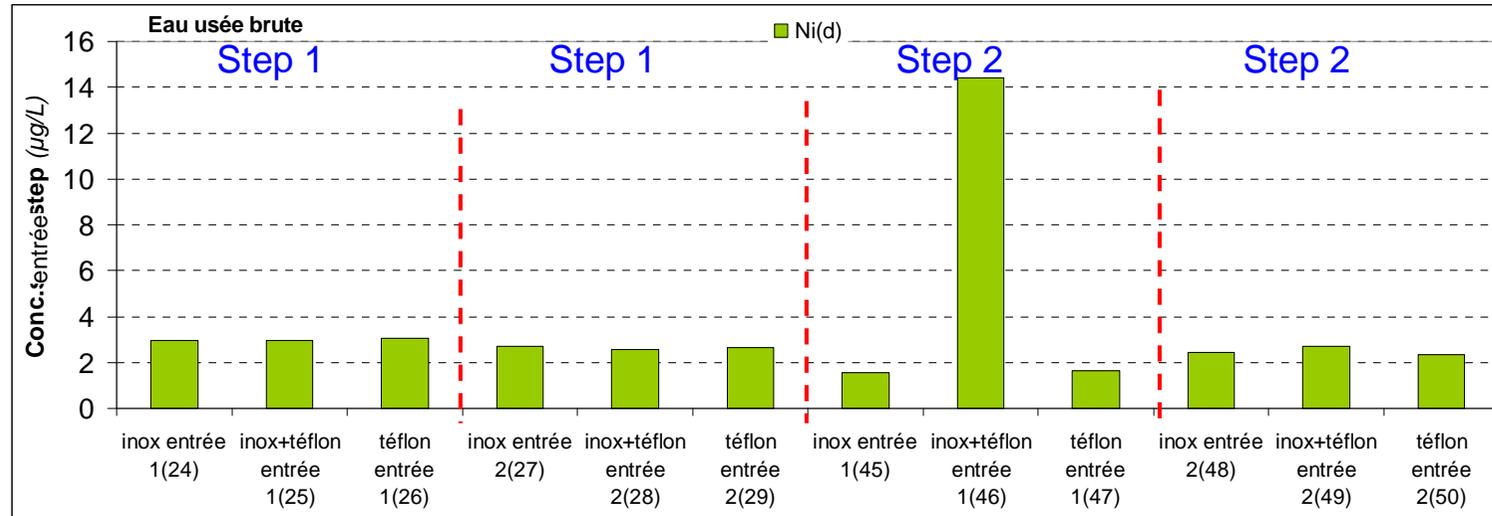


Hg
dissous



Nature des matériaux (pâte agitation) exemple données individuelles - entrée STEP

Ni
dissous



Conclusion intermédiaire (pâle)

- Cas isolé de contamination très forte pour le DEHP, une contamination en Ni pour la pâle inox +Téflon
- On peut recommander l'usage d'une pâle inox mais toujours préalablement nettoyée.
 - Application spray téflon inutile

Remarque: Pour la forme et les modalités expérimentales, se reporter aux travaux du SGT1.

3.b. Influence matériaux (échantillonneurs)



Y a-t-il contre-indication à utiliser les échantillonneurs automatiques STEP pour le prélèvement des micropolluants ?

Substances étudiées :

DEHP, tributylphosphate,
alkylphénols (NP, OP), tert-butylphénols
Organo-étain (mono/di/tri), PBDE, Pesticides
(diuron, atrazine) {brut}

métaux (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Hg)
{dissous, total}

Tests menés : y a-t-il contamination ?

- 3 types d'échantillonneurs automatiques
 - STEP système autosurveillance + nettoyage par l'exploitant
 - bonbonne verre/ tuyau téflon + nettoyage base/acide/acétone
 - bonbonne verre seule + pas de nettoyage particulier
- 2 points de prélèvement par STEP (entrée et sortie)

Mode opératoire :

- 3 STEP = dont 2 domestiques (1 rurale, 1 urbain) + 1 STEP mixte
- prélèvements automatiques pdt 24 h (60 mL toutes les 6 min) / conditionnement

Nature des matériaux (échantillonneurs) - Bilan détaillé

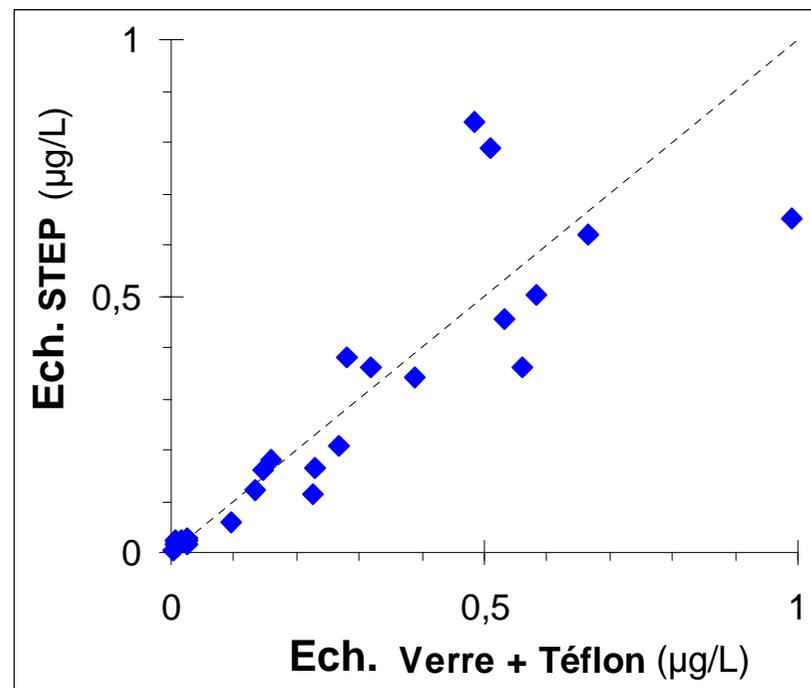
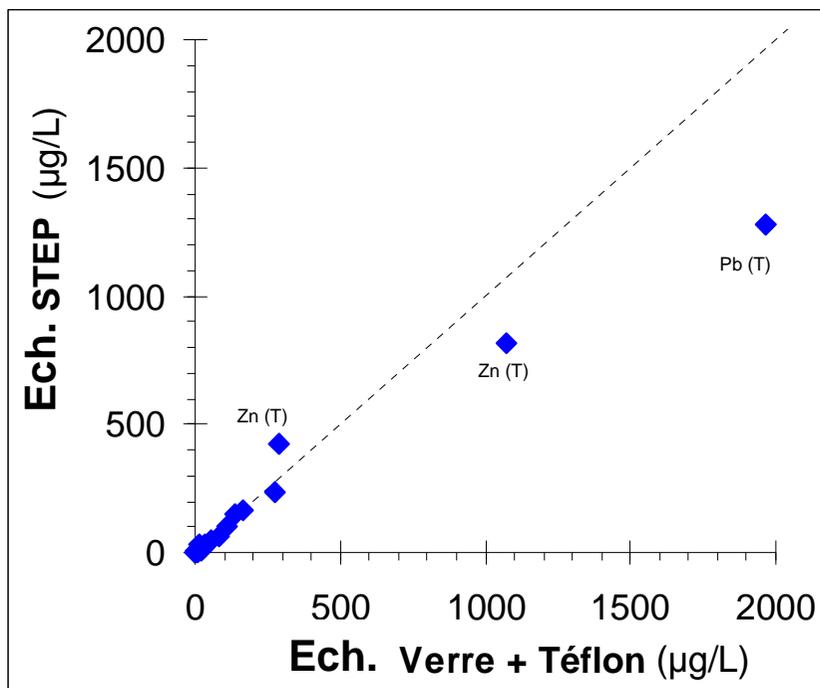
	entrée		sortie	
	Moy RSD	Nb	Moy RSD	Nb
Atrazine		0	28%	1
Phosphate de tributyle		0	26%	2
Diuron		0	12%	1
Diéthylhexylphthalate (DEHP)	22%	3	43%	3
Dibutylétain (DBT)	54%	2		0
Monobutylétain (MBT)	52%	1	45%	1
Tributylétain (TBT)	17%	1		0
4-tert-butylphénol	13%	2	73%	1
Nonylphénol (mélange technique)	20%	3	17%	3
4-pa-ra-nonylphénol	20%	3	17%	3
NP1OE	11%	2	29%	1
NP2OE	28%	3	29%	1
4-tert-octylphénol		0		0
Octylphénols		0		0
OP1OE	12%	2	29%	1
OP2OE		0		0
BDE 154	33%	1		0
BDE 100	7%	1	7%	1
BDE 153		0		0
BDE 183		0		0
BDE 209		0		0
BDE 47	48%	1	8%	1
BDE 99	18%	1	2%	1
Pentabromodiphényléther	59%	1		0
Hg(tot) rouen	55%	2	12%	3
Ni(d)	16%	3	31%	3
Cu(d)	13%	3	6%	3
Zn(d)	32%	3	55%	3
Cd(d)	15%	3	11%	3
Pb(d)	21%	3	36%	3
Hg(d)	36%	1	37%	3
Ni(t)	11%	3	22%	3
Cu(t)	7%	3	10%	3
Zn(t)	23%	3		0
Cd(t)	13%	3	38%	3
Pb(t)	21%	3		0

légende RSD	
	0 à 20%
	20 à 50 %
	> 50 %

RSD des trois types échantillonneurs

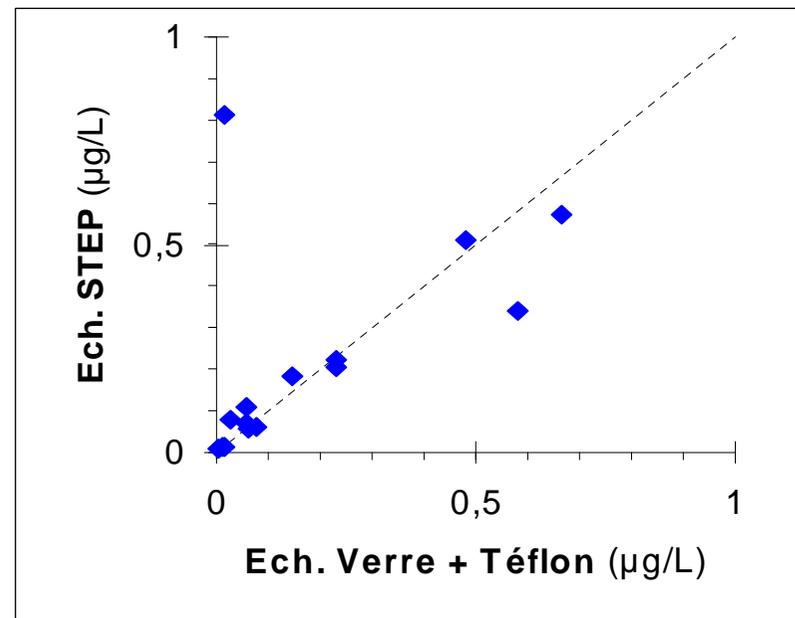
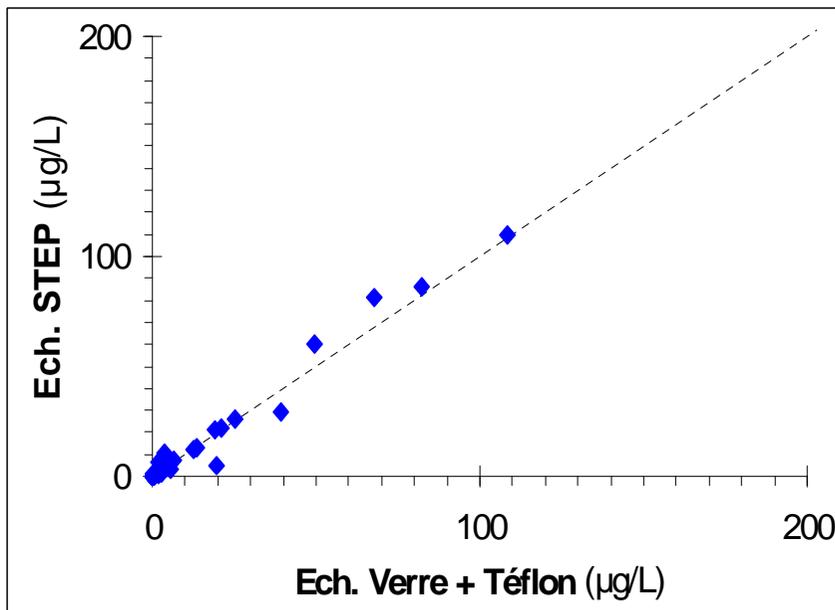
Ech STEP vs. Ech Verre+Téflon

ENTREE STEP



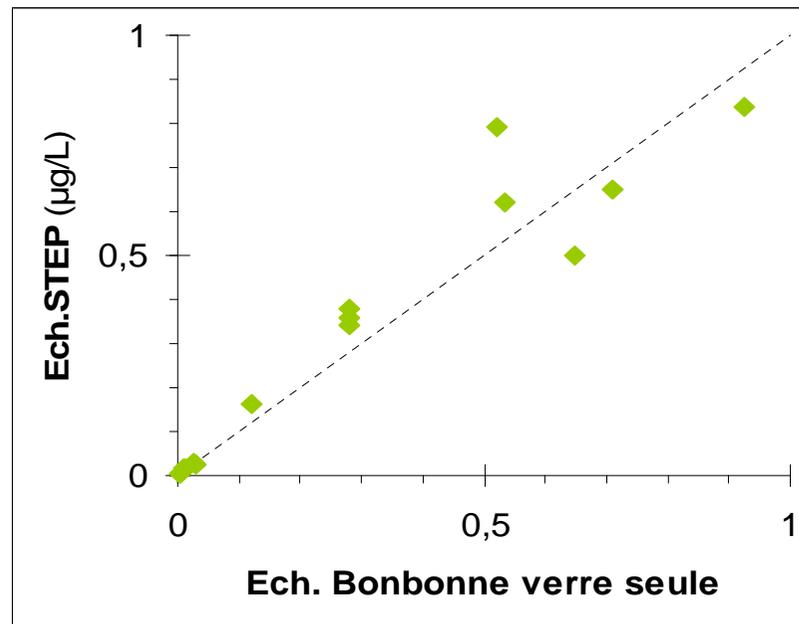
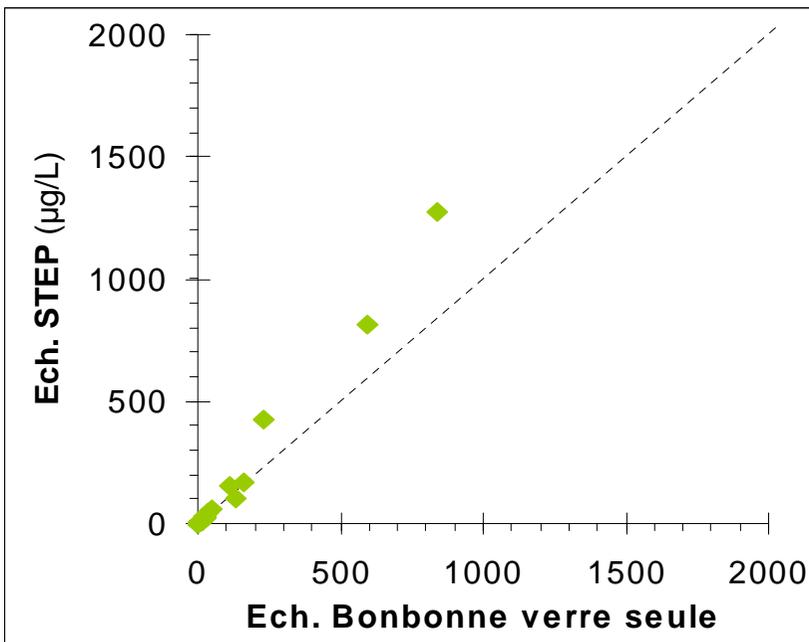
SORTIE STEP

21

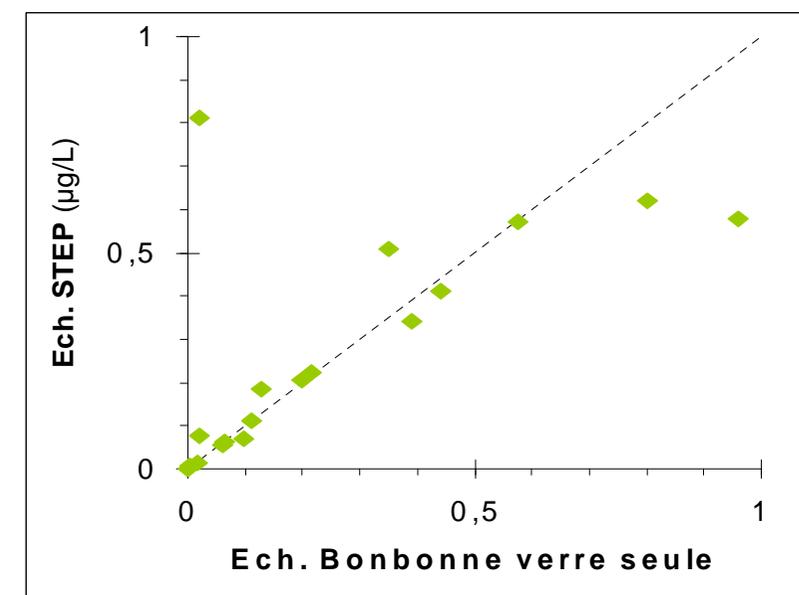
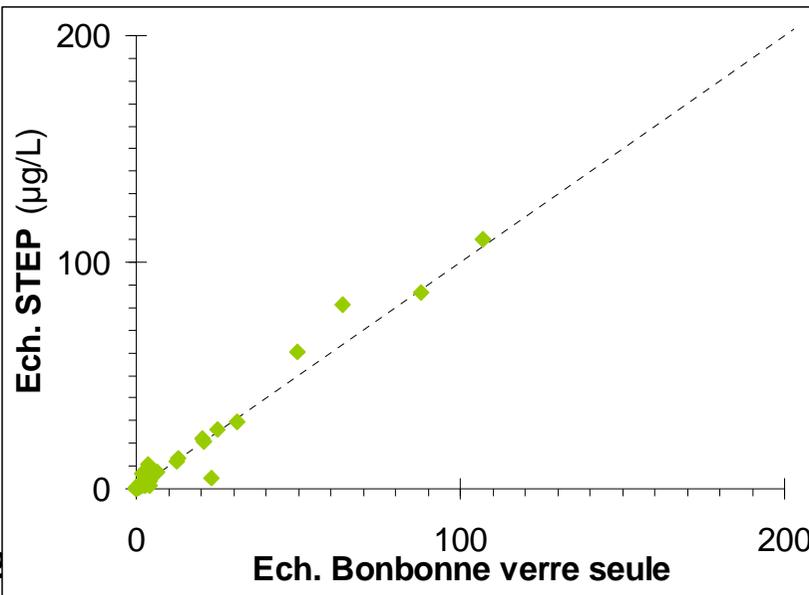


Ech. STEP vs. Ech. Bonbonne verre seule

ENTREE STEP



SORTIE STEP

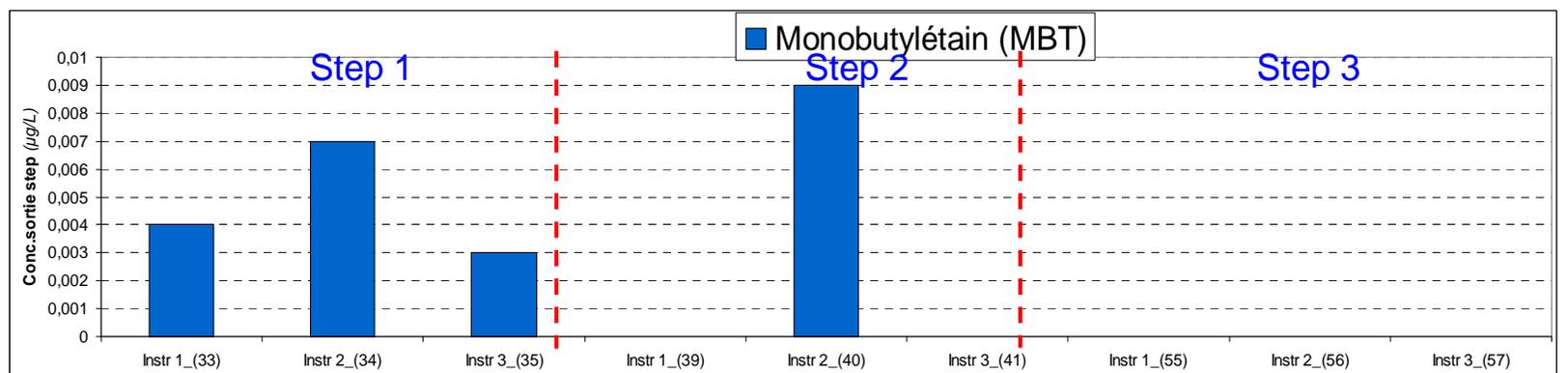
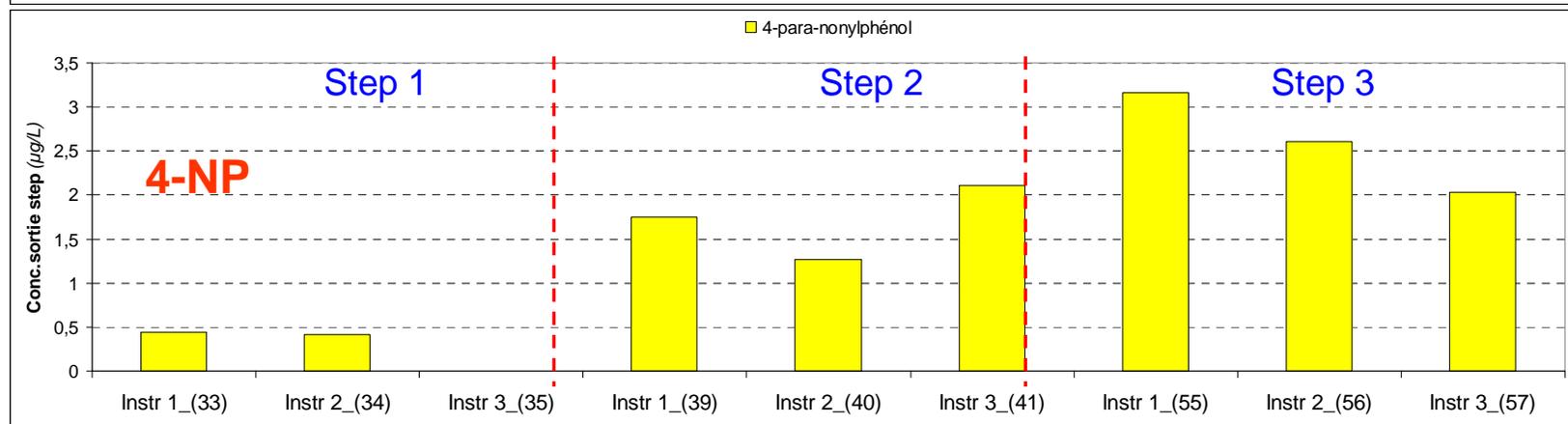
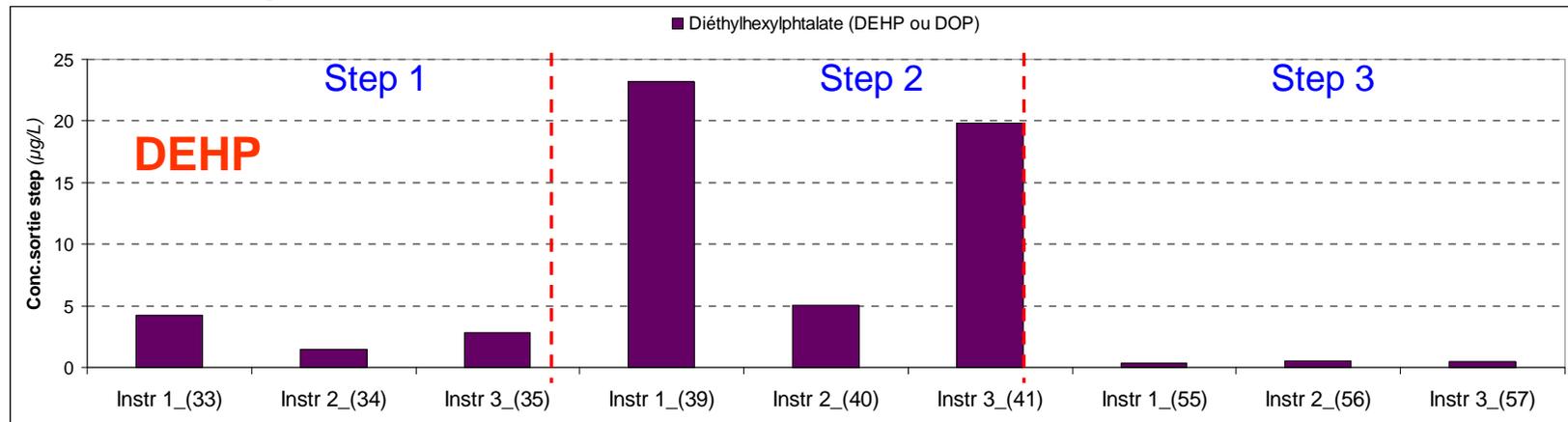


Influence matériaux (échantillonneurs) exemple données individuelles - sortie STEP

Légende

Outils testés

1. Ech. Cemagref bonbonne verre
2. Ech. STEP matériaux inchangés
3. Ech. Cemagref AMPERES matériaux adaptés + lavé



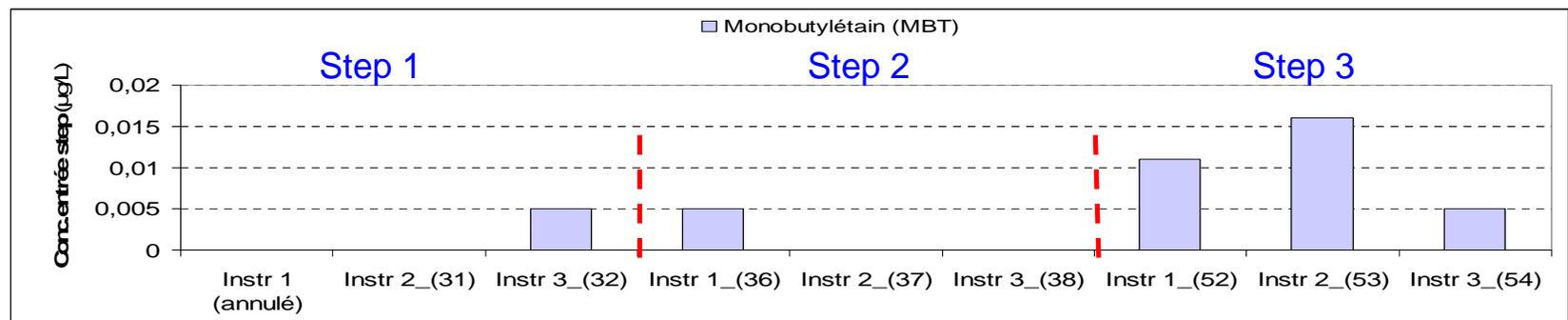
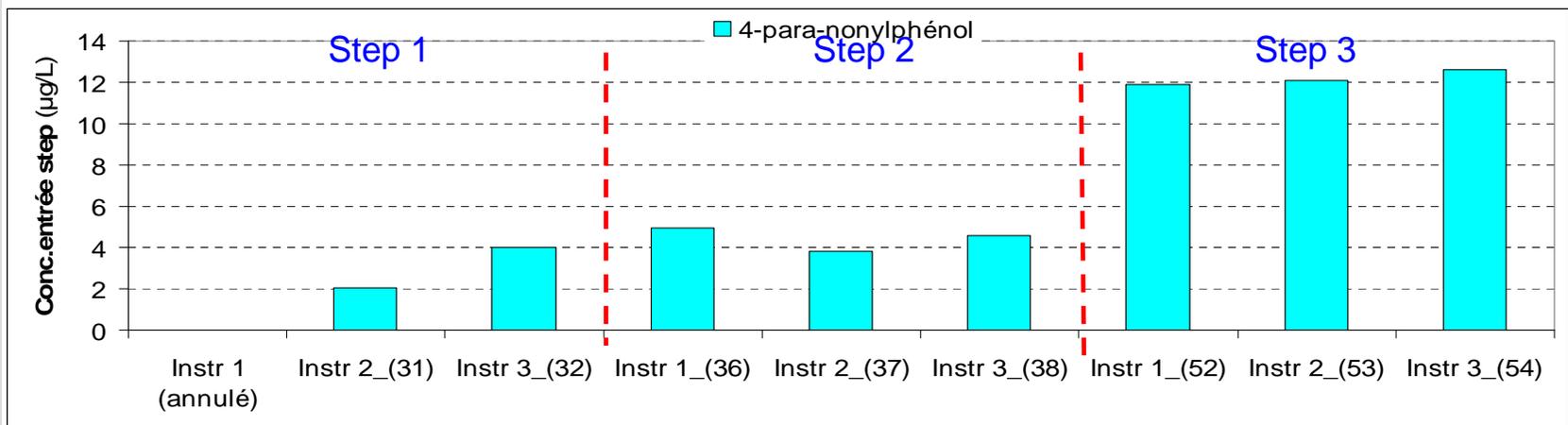
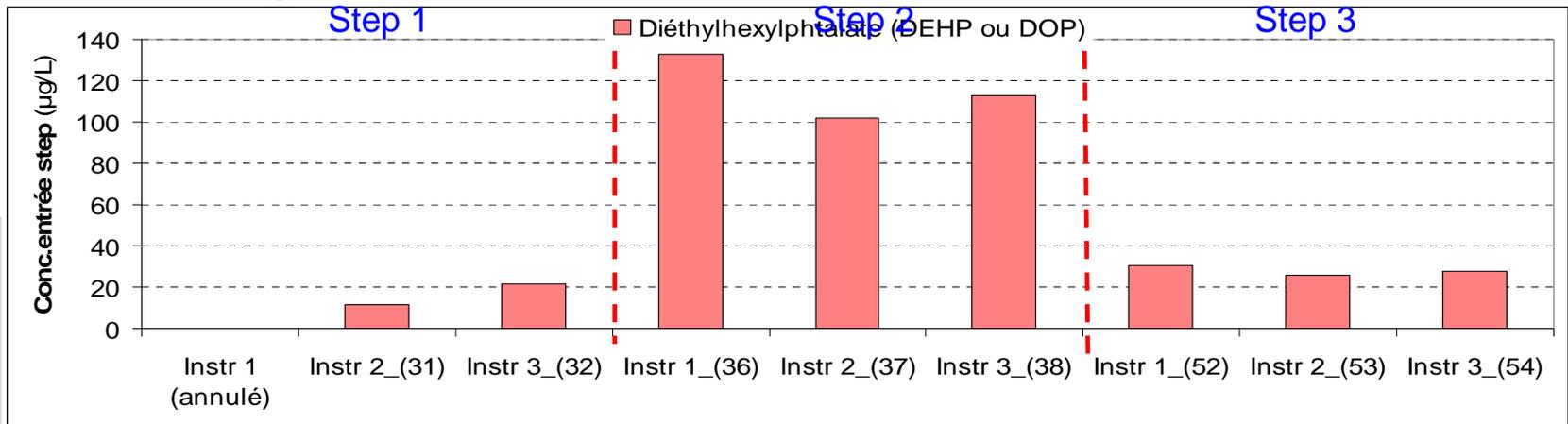
Influence matériaux (échantillonneurs)

exemple données individuelles - entrée STEP

Légende

Outils testés

1. Ech. Cemagref bonbonne verre
2. Ech. STEP matériaux inchangés
3. Ech. Cemagref AMPERES matériaux adaptés + lavé

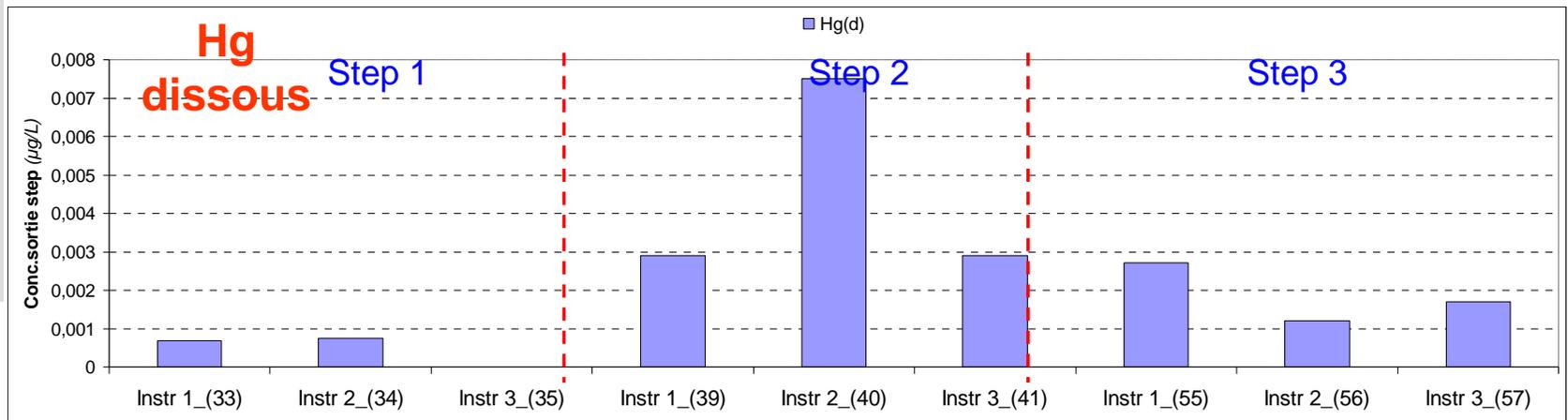
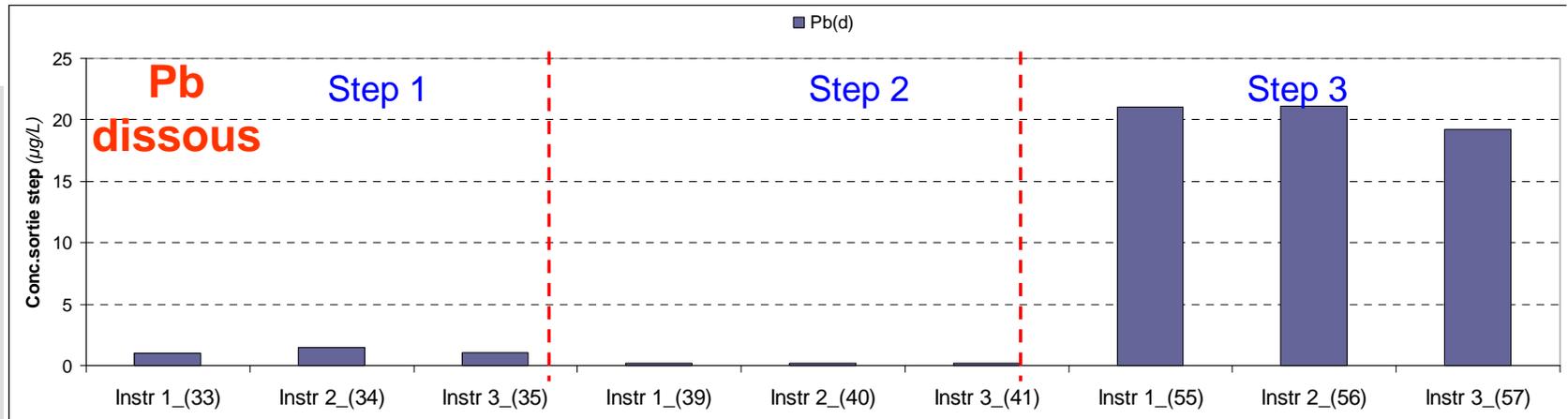


Influence matériaux (échantillonneurs) exemple données individuelles - sortie STEP

Légende

Outils testés

1. Ech. Cemagref bonbonne verre
2. Ech. STEP matériaux inchangés
3. Ech. Cemagref AMPERES matériaux adaptés + lavé



3.c. Mesures des substances volatiles



Y a-t-il contre-indication à utiliser les échantillonneurs automatiques à dépression (bol) dans le cas des volatiles ?

Substances étudiées :

COVs

benzène, toluène, 1.2-dichloroéthane, dichlorométhane, trichlorométhane(chloroforme), tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthène, trichloroéthène

HAP légers

anthracène, naphtalène, fluoranthène

Tests menés : où a lieu la perte ?

- lors du prélèvement ? → échantillonneur à bol **vs.** pompe péristaltique
- lors de l'homogénéisation → Brassage mécanique 2 min/ 5 min **vs.** agit. douce

Mode opératoire :

- eau entrée d'une STEP mixte
- prélèvements pendant 1 heure, 150 mL toutes les 2 min
- conditionnement
- 3 périodes : P1= 9-10h, P2= 11-12h, P3= 15-16h

Conclusion intermédiaire (Ech. en place sur STEP)

- Contamination par relarguage est d'intensité limitée :
 - pour Cd et Hg (sortie), il y aurait un effet de l'éch. De STEP : dans 1 cas sur 3 (mais pas sur même STEP).
 - pour le MBT (eaux de sortie) et le DBT
- Les flacons plastiques des échantillonneurs non neufs n'ont pas fourni des concentrations en DEHP supérieures à celle des autres outils en verre et téflon. Relarguage possible si matériaux sont neufs.
- Pas d'adsorption observée par des matériels pour les alkylphénols.

Mesures des substances volatiles

Bilan détaillé

Légende RSD	
	0 à 20%
	20 à 50 %
	> 50 %

Acénaphène
Acénaphylène
Anthracène
Benzo (a) anthracène
Benzo (a) pyrène
Benzo (b) fluoranthène
Benzo (g,h,i) périlène
Benzo (k) fluoranthène
Chrysène
Dibenzo (a,h) anthracène
Fluoranthène
Fluorène
Indéno (1,2,3-cd) pyrène
Naphtalène
Phénanthrène
Pyrène
1,2-dichloroéthane
Benzène
Tétrachlorure de carbone
Chloroforme
Dichlorométhane
Tétrachloréthylène
Toluène
Trichloréthylène
o+m+p Xylène

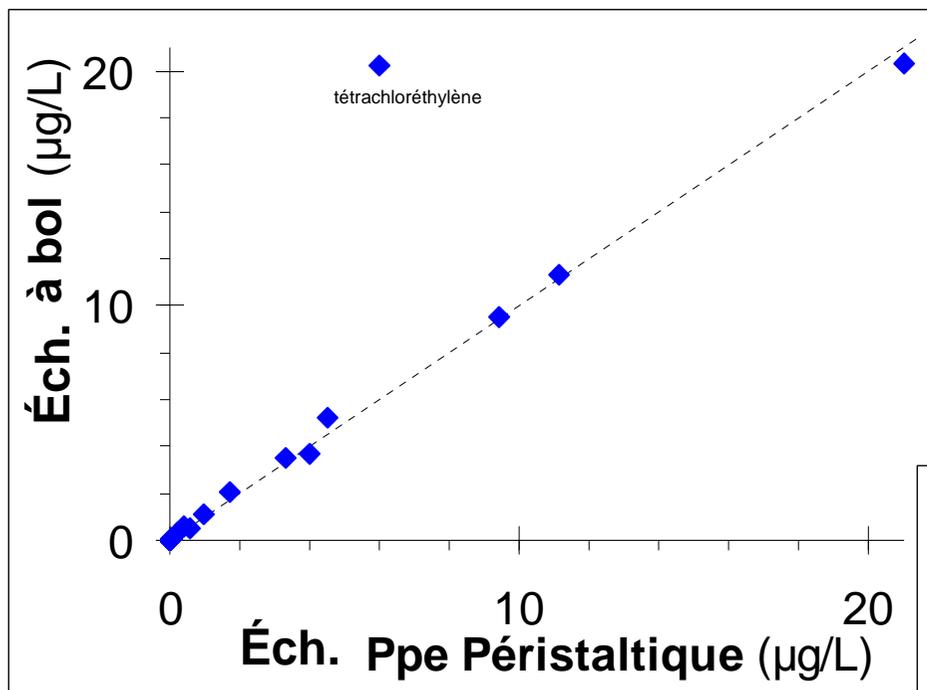
Ech. Bol vs. Ppe péristaltique

Moy RSD	Nb
14%	3
	0
40%	1
24%	3
20%	1
25%	2
17%	2
	0
25%	3
	0
29%	3
32%	2
24%	1
14%	3
26%	3
26%	2
	0
	0
	0
4%	1
2%	1
29%	3
5%	3
	0
	0

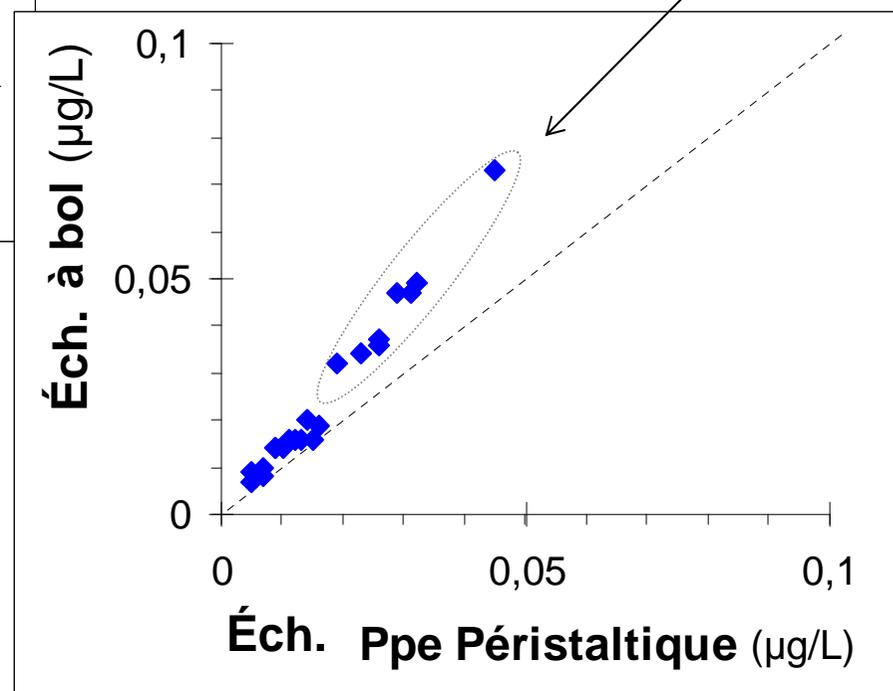
Brassage mécanique vs. Agitation manuelle

Moy RSD	Nb
8%	2
	0
20%	2
21%	3
17%	2
23%	2
25%	2
	0
19%	3
	0
22%	3
22%	3
0%	1
51%	3
17%	3
17%	3
	0
	0
	0
6%	1
5%	1
16%	3
27%	3
	0
	0

Bol vs. Pompe péristaltique

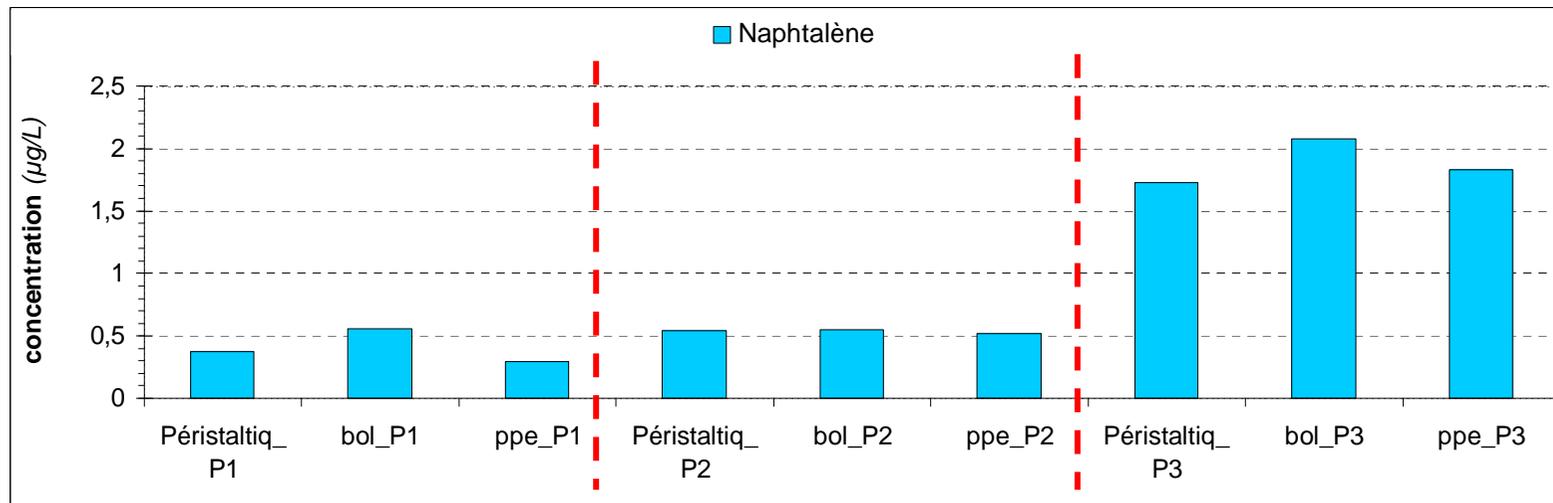
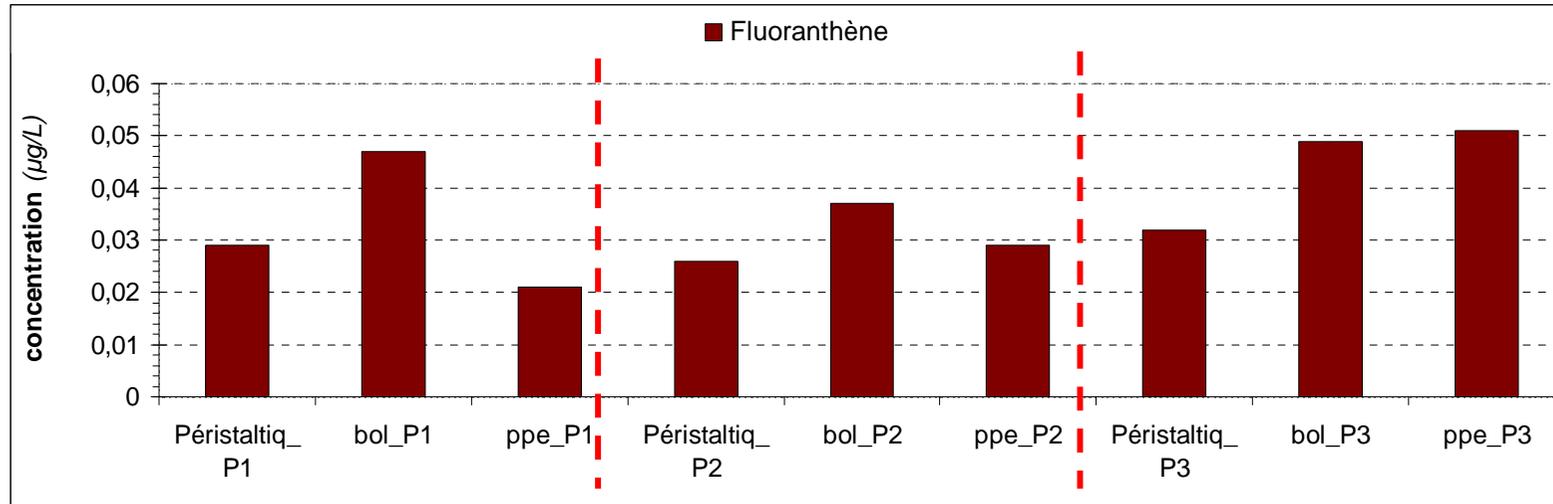


- Benzo (a) anthracène
- Fluoranthène
- Fluorène
- Indéno (1,2,3-cd) pyrène
- Naphtalène
- Phénanthrène
- Pyrène
- 1,2-dichloroéthane
- Benzène
- Tétrachlorure de carbone
- Chloroforme
- Dichlorométhane
- Tétrachloréthylène
- Toluène



Echantillonneurs Bol vs. Ppe péristaltique

exemple données individuelles



Légende

Outils testés

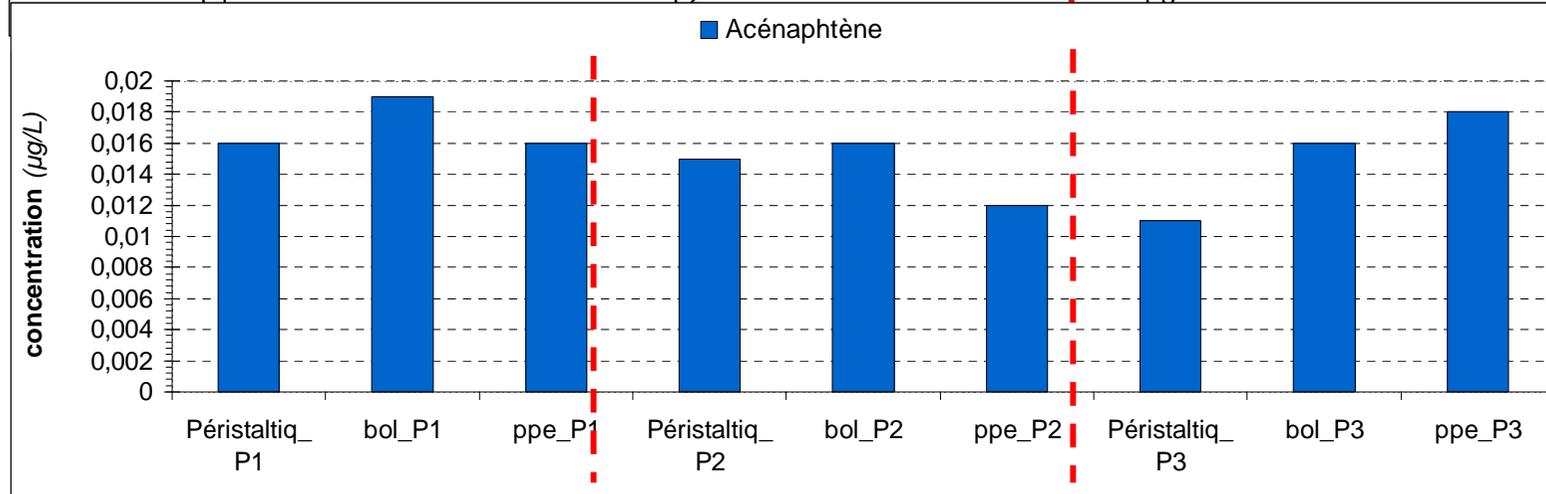
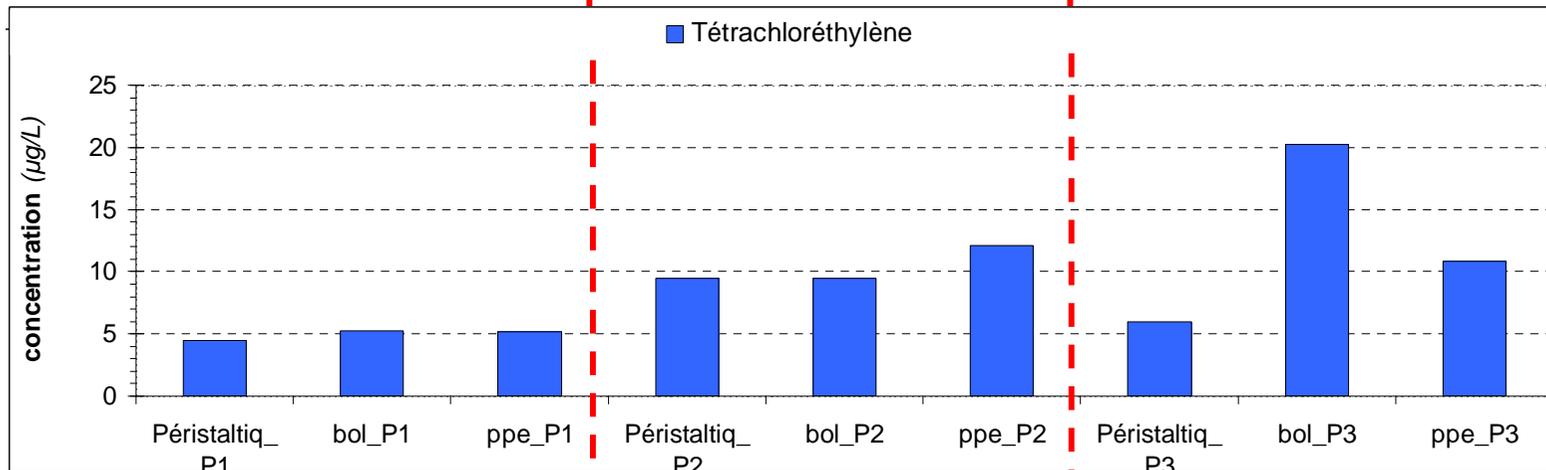
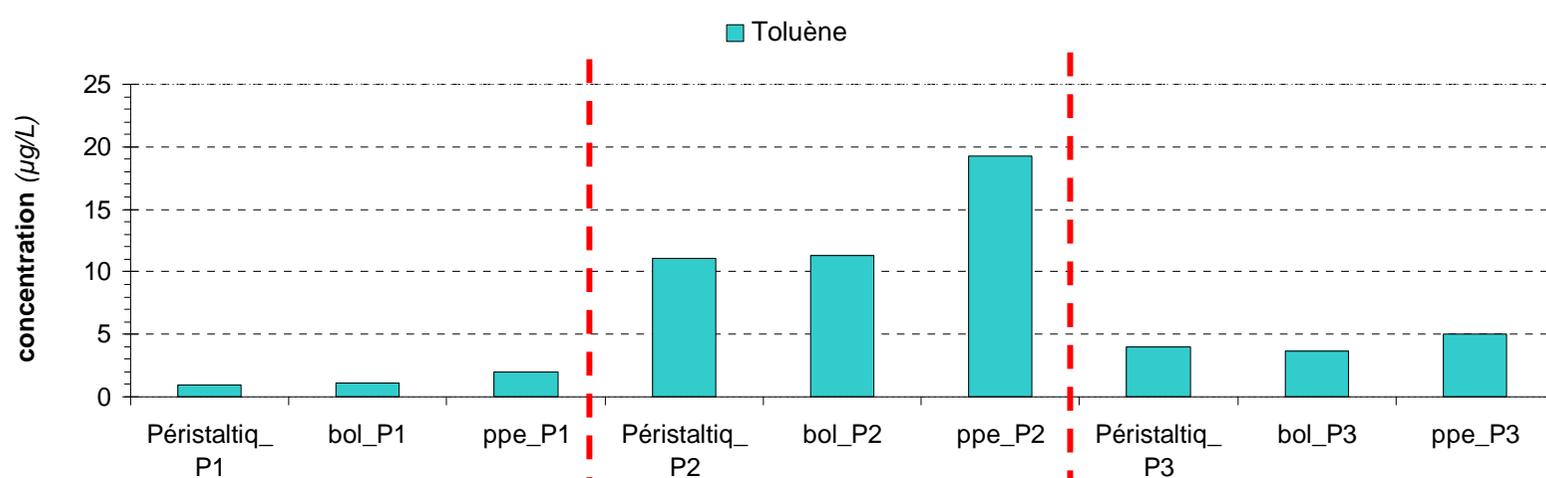
1. Ech. à Pompe péristaltique
2. Ech. à Dépression (bol)
3. Pompe sans chute (témoin)

3 périodes

P1= 9-10h

P2= 11-12h

P3= 15-16h



Légende

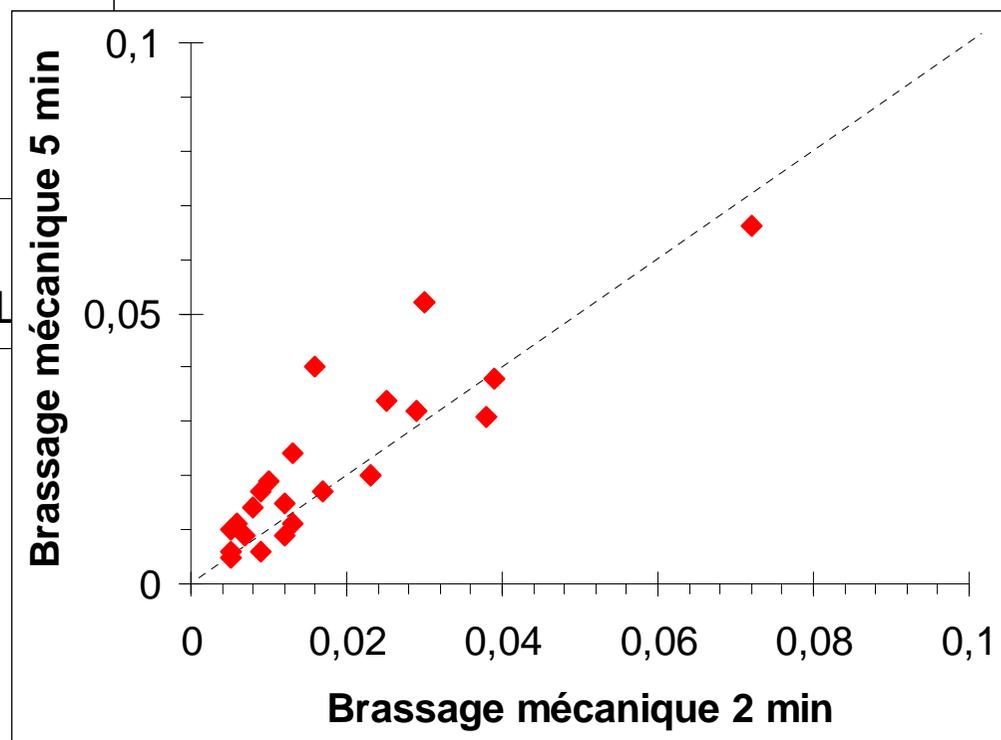
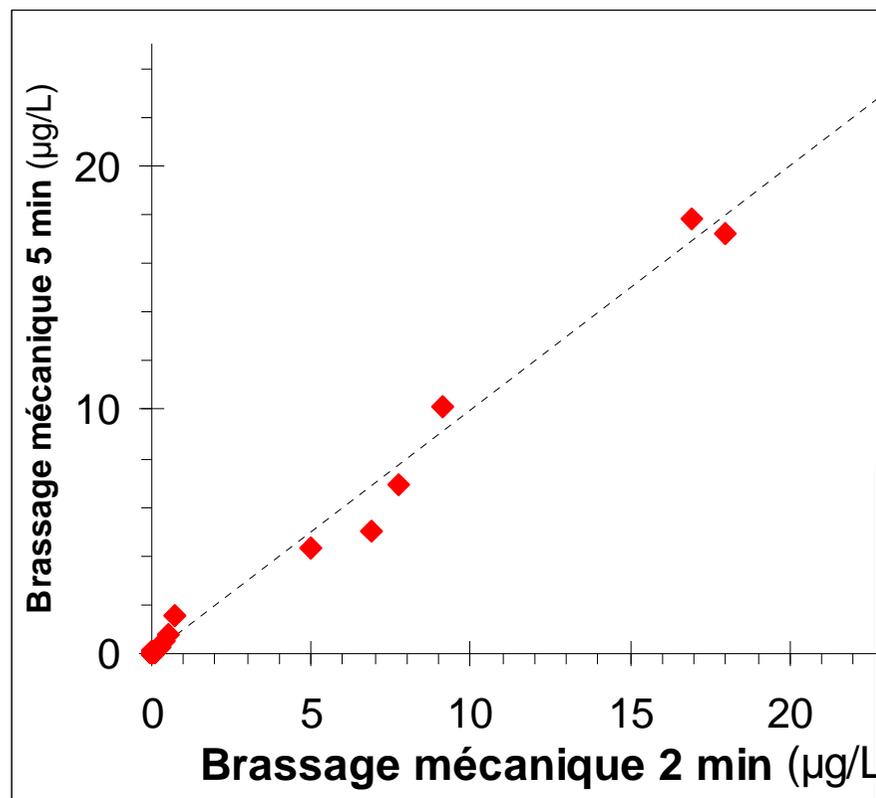
Outils testés

1. Ech. à Pompe péristaltique
2. Ech. à Dépression (bol)
3. Pompe sans chute (témoin)

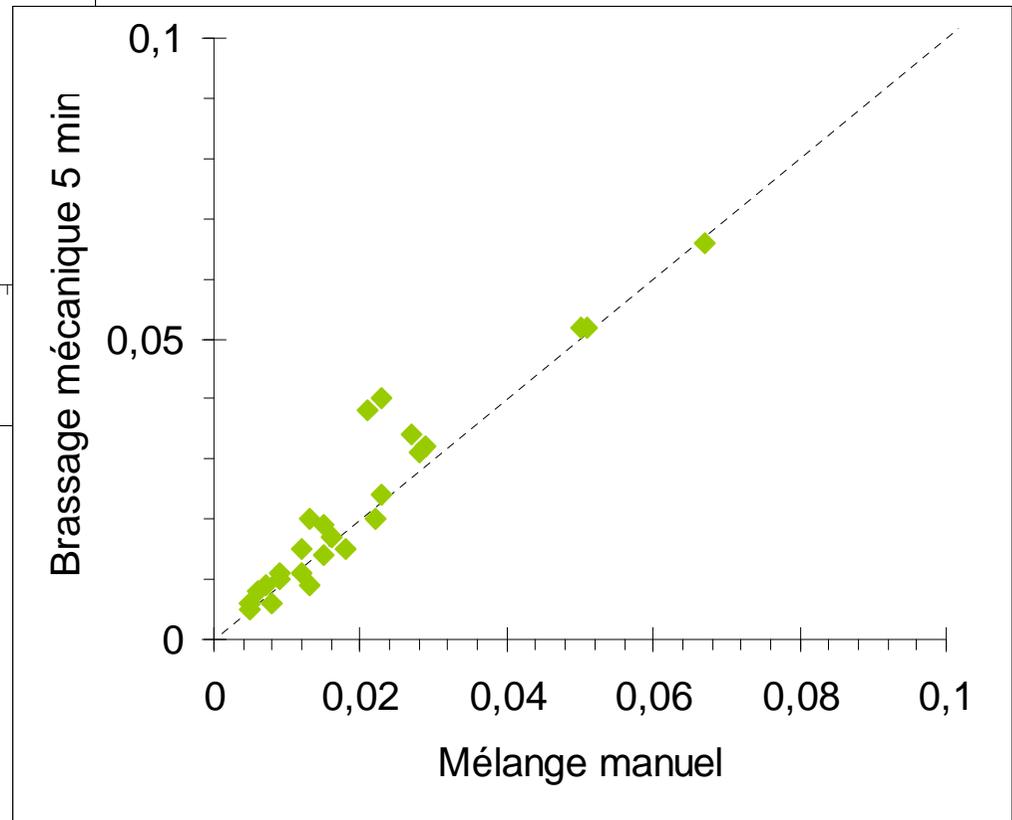
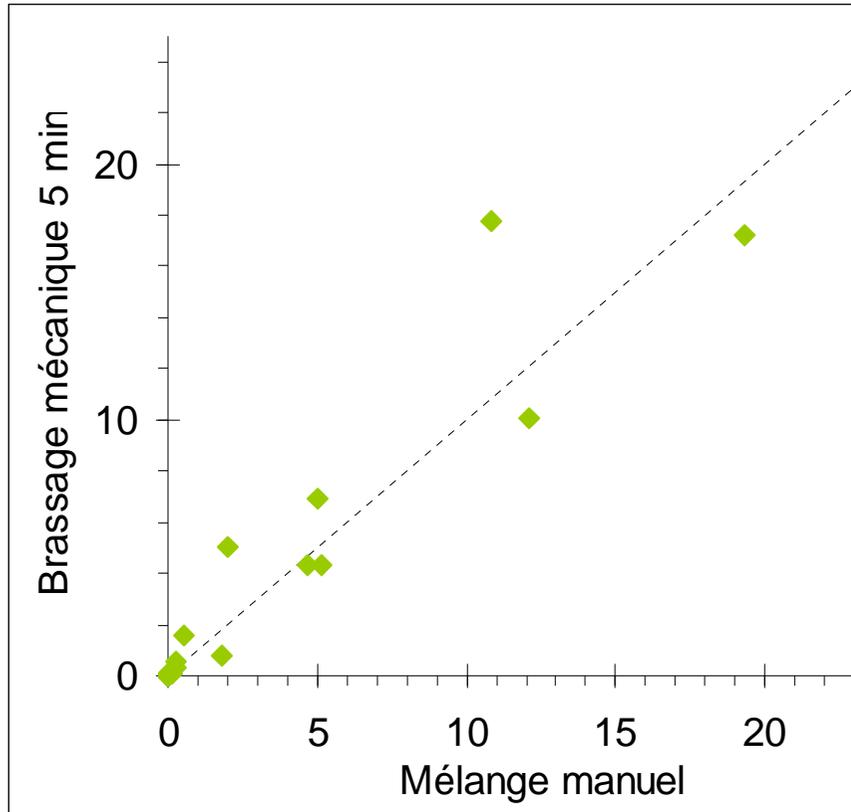
3 périodes

- P1= 9-10h**
P2= 11-12h
P3= 15-16h

Brassage mécanique: 2 min, 5min

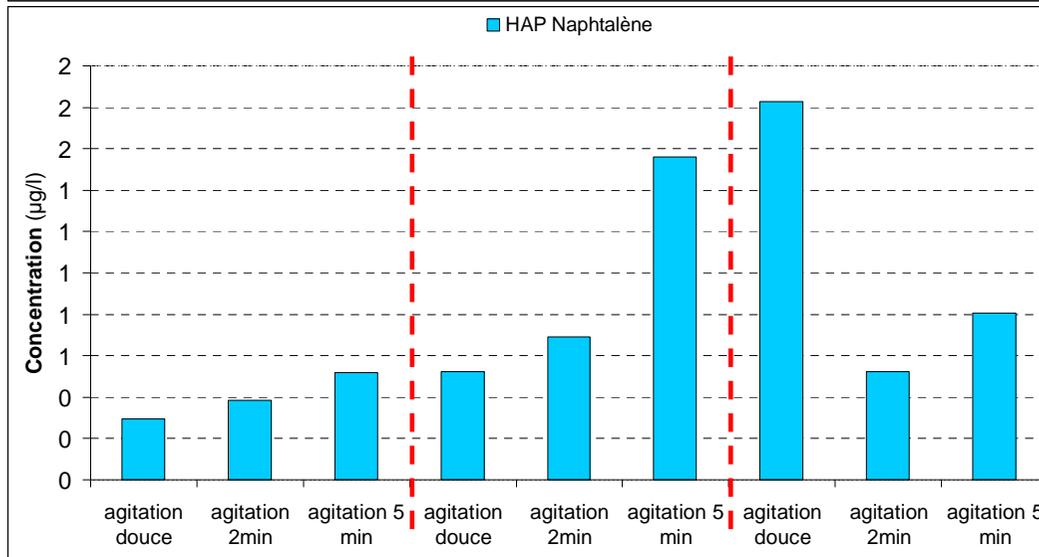
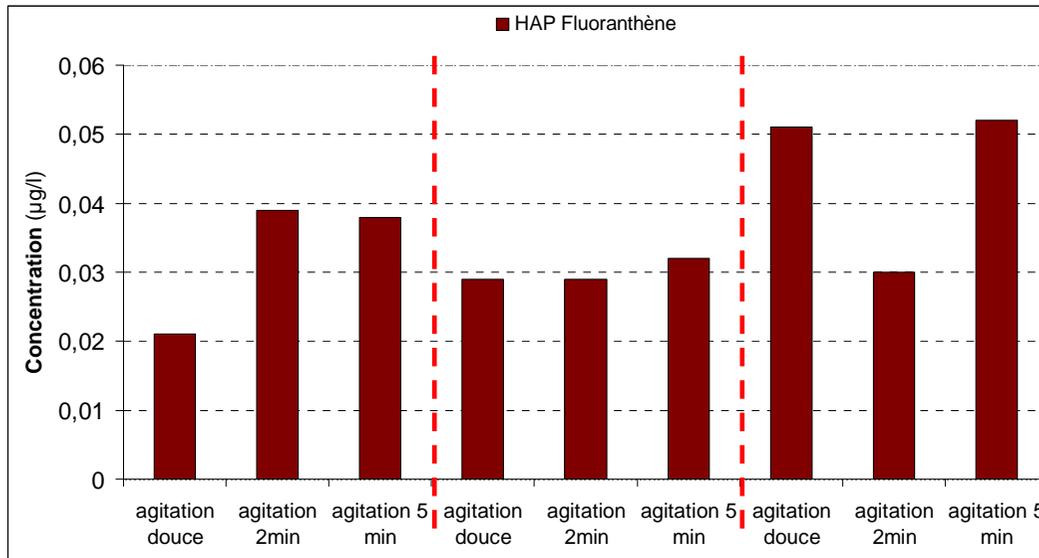


Brassage mécanique vs. Agitation manuelle



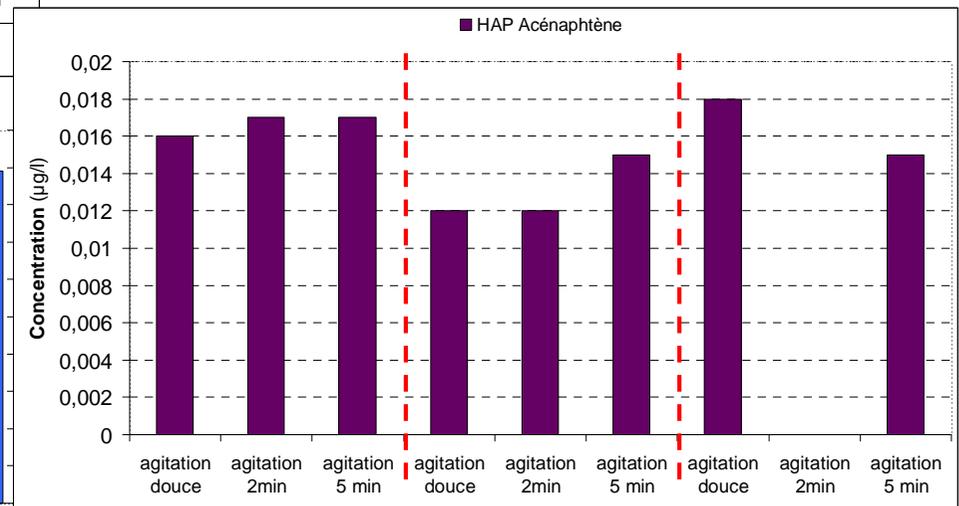
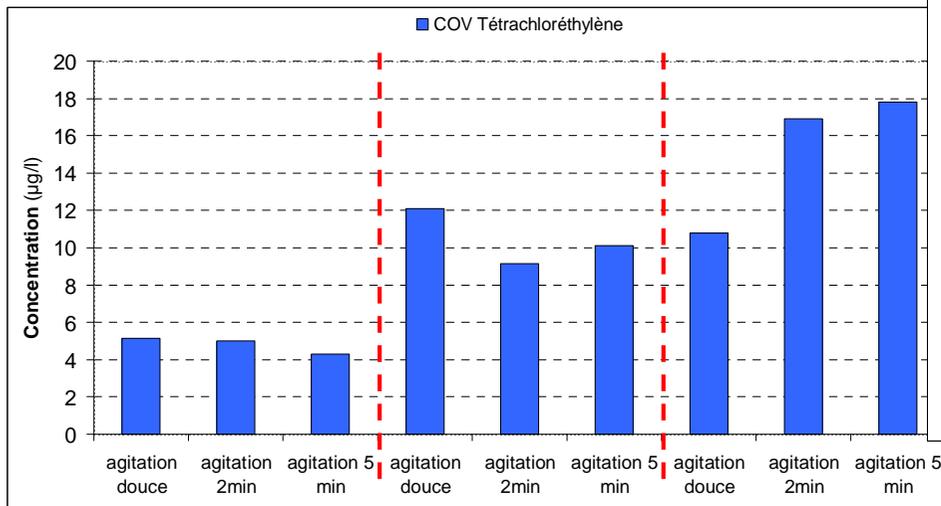
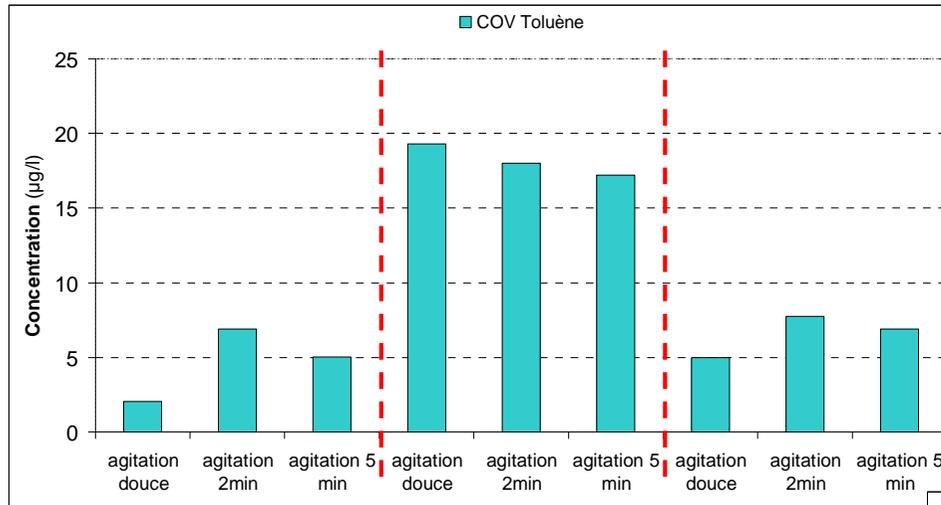
Agitation mécanique 2 min, 5 min

exemple données individuelles



Agitation mécanique 2 min, 5 min

exemple données individuelles



Conclusion intermédiaire (volatile)

- Dans le contexte étudié (eau usée d'entrée) on ne mesure pas d'effet des différents traitements subis pour $C > 0.1 \mu\text{g/L}$.
 - Il n'y aurait donc pas nécessité d'utiliser du matériel spécifique pour les volatiles
- La présence de matière organique, limiterait la perte par volatilisation, qui était suspectée.
- Quid eaux de sortie ?
 - conclusion serait sûrement identique puisque concentrations sont bien moindres qu'en entrée de STEP et incertitudes associées plus élevées.



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

4. PROCEDURES

4.a. nettoyage

4.b. vérifications (blancs)



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

4.a. Nettoyage (1/3)

Ex. échantillonneurs automatiques

- **Recommandations:**
 - Matériel dédié au type de point de prélèvement
 - **Matériel neuf:**
 - Rincer abondamment à l'eau déminéralisée (ex. tuyaux).
 - *Ex. Contrôler COD*
 - **Préconisation matériel réutilisé:**
 - Laver en machine ce qui est démontable
 - Pour les éléments non démontables, appliquer même étapes que machine
 - bol, bras, tuyau d'écrasement (manuel)
 - tuyau d'aspiration (à l'aide d'une pompe)
- s'équiper (goupillon, pompe, pissette, récipient collecteur, EPI (gants, masque))

Nettoyage (2/3)

Ex. échantillonneurs automatiques

- Préconisation matériel réutilisé:
 - Réactifs et étapes
 - détergent alcalin + eau acidifiée (ex. acide acétique 80%, dilué au ¼)
 - pour verre/téflon, en sus solvant (ex. acétone)
 - rinçage à l'eau (eau déminéralisée)
 - Exemple d'application
 - volume réactif : 1 L environ (pour tuyau de 10 m, $\phi_{\text{int}} = 12 \text{ mm}$)
 - volume eau rinçage abondant : 5L environ
 - temps de contact : > 2 min environ par réactif
 - fréquence: à chaque nouveau point de prélèvement



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

Nettoyage (3/3)

Ex. échantillonneurs automatiques

- Préconisation matériel réutilisé:
 - Précautions
 - bien anticiper : (i) volume de liquide, (ii) temps à consacrer
 - ne pas utiliser d'acétone pour les tuyaux plastiques, dont silicone
 - ports EPI (gants, lunettes, masque)
 - recueillir les liquides usés pour traitement ultérieur
 - attention aux éléments électriques (ex. moteurs plateaux distributeurs)
 - ne pas poser à même le sol/terre le matériel nettoyé
 - formation ad-hoc



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

4.b. Vérification (blanc)

Ex. Echantillonneurs automatiques

Objet= vérifier l'absence de contamination

- Objectifs
- Définitions
- Procédure
- Traitement des données



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

Vérification (blancs)

- Compte tenu des niveaux de concentration très faibles, la problématique des contaminations et donc de leur maîtrise, prend une importance très forte !
- Objectifs multiples des « blancs »
 - La réalisation de « blancs terrain » a pour objectif de détecter à différents niveaux de la chaîne de mesure, des contaminations éventuelles de l'échantillon
 - Montrer l'efficacité de la procédure d'échantillonnage/prélèvement
 - Montrer que les sources d'erreurs sont contrôlées
 - Détecter et surveiller les sources d'erreurs (rejeter données suspectes)

Source: GHESTEM J.P. (2009) - Contrôle qualité pour les opérations d'échantillonnage des eaux - Note de synthèse et propositions, BRGM-RP-58167-FR, 31 pages



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

Vérification (blancs)

- Différents types de « blancs »

TERRAIN

Blancs Atmosphère (environnement de travail) pour détecter les contaminations aux alentours de la zone d'échantillonnage (poussières, volatils produits par gaz d'échappement, groupe électrogène, marqueur)

Blancs de Prélèvement pour prendre en compte de façon globale plusieurs sources de contamination par manipulations de l'échantillon (échantillonnage, homogénéisation, pré-traitement, conditionnement)

LABORATOIRE

Blancs Flaconnage pour s'assurer que les flacons utilisés sont vierges de la substance à analyser

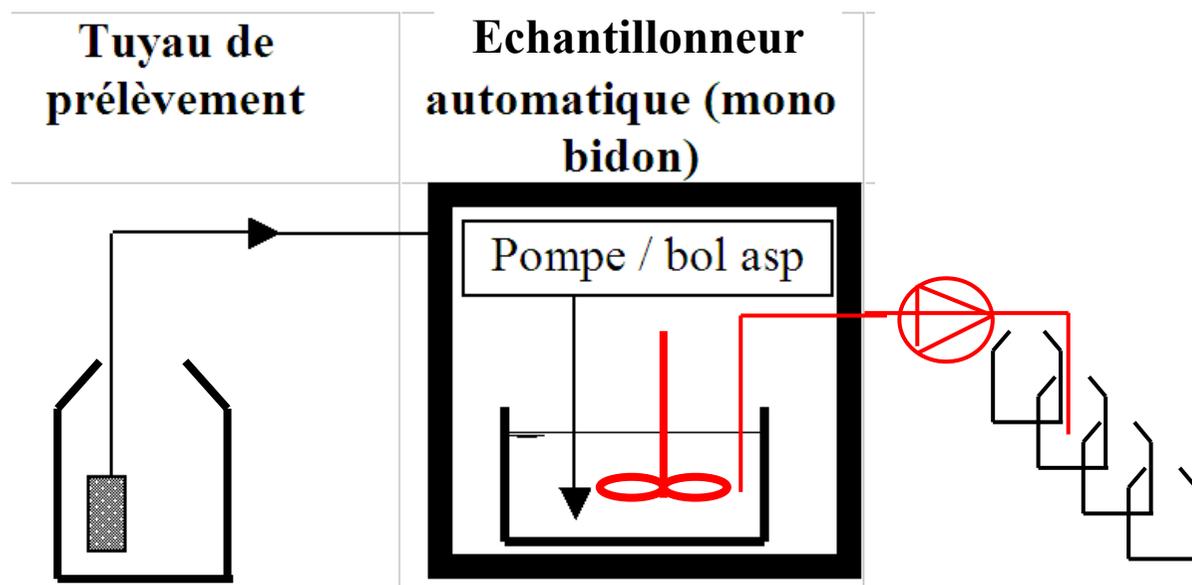
Blancs de filtration pour estimer la contamination éventuelle apportée par la filtration avant d'être analysés

Blancs « équipement » pour montrer l'efficacité du système de nettoyage de ce matériel (tuyaux, pompe, échantillonneurs, seaux, ...).

Vérification (blancs)

Ex. Echantillonneurs automatiques

- Procédure « AQUAREF/échantillonnage rejets canalisés »



- En fin de cycle de prélèvement, homogénéisation mécanique, lavée
- Compléter les flacons destinés aux labo avec distribution habituelle
- À analyser

Eau exempte en micropolluants, à analyser

- Plonger tuyau de prélèvement lavé int. + ext. (long. immergée)
- Placer un flacon en verre propre dans l'échantillonneur automatique, et y plonger le tuyau de déversement ;
- Déclencher un cycle de prélèvements (3 h mini) de façon à disposer d'un volume déversé suffisant (analyses + rinçage) ;



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

Vérification (blancs)

Ex. Echantillonneurs automatiques

- Traitement des données
- **Objet** = Comparer les concentrations avant et après passage dans la chaîne d'échantillonnage/ conditionnement. Si le niveau du blanc de prélèvement, incluant l'incertitude, est supérieur à la LQ, le blanc n'est pas satisfaisant.
 - RAPPEL circulaire STEU 29 septembre 2010 (annexe 2)
 - les valeurs du blanc seront mentionnées dans le rapport d'analyse et en aucun cas soustraites des résultats de l'effluent
 - dans le cas d'une contamination est avérée, les résultats d'analyse ne seront pas considérés comme valides
 - réalisation des blancs par l'organisme préleveur pour le compte du client



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

Vérification (blancs)

Ex. Echantillonneurs automatiques

- Traitement des données
 - AQUAREF proposition
 - Dans certains cas particuliers, règles spécifiques pour ne pas rejeter de données pour des substances très difficile à analyser:
 - À faibles $[C]_{\text{blanc}}$ (ex. $< 5 * LQ$), le blanc peut être acceptable, par exemple si $[C]_{\text{effluent}} > 10 * [C]_{\text{blanc}}$
 - Pour certaines substances (4-tert-butylphénol, DEHP), le blanc de prélèvement doit être comparé au blanc de laboratoire
 - Si ce n'est pas le cas, il faut réaliser un nettoyage ou changer la nature du matériel de prélèvement
 - À réaliser par chaque équipe d'agents préleveurs. A minima tous les 6 mois. La qualité et la fiabilité des données seront améliorées.



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

5. PERSPECTIVES

Synthèse des résultats (en cours)

Intégration des retours d'expériences

Autres matrices (boues, eaux tertiaires)



PRATIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET DE CONDITIONNEMENT EN VUE DE
LA RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS ÉMERGENTS ET
PRIORITAIRES EN ASSAINISSEMENT COLLECTIF ET INDUSTRIEL

Journée de restitution et d'échange

Travaux et recommandations des groupes techniques portant
sur l'amélioration des méthodes de prélèvements pour les
paramètres physico-chimiques



18 Novembre 2011

Agence de l'Eau Loire-Bretagne à Orléans

10h00 - 16h00

Invitation et Programme



Nature du matériel, procédure (nettoyage, vérification)

J.-M. CHOUBERT, C. CRETOLLIER, M. COQUERY (Cemagref Lyon)

Contact: *jean-marc.choubert@irstea.fr*

→ Merci de votre attention ! ←

Merci particulièrement :

à l'Onema

aux laboratoires

A. FRANCO (LaboRouen)

G. GRISOT, E. VRAY, L. RICHARD, ... (Cemagref)

aux membres des SGT2 et 3, notamment à

B. LEPOT (INERIS), C. LIBERT (Gd Lyon, dir. eau, laboratoire))

S. DA-DALTO, V. INGRAND (Veolia Environnement)

F. EYMERY (Agence de l'Eau Loire Bretagne)

J. GASPERI (LEESU)

M. ESPERANZA (CIRSEE_Suez Environnement)

J.P. CIRCAL (groupe SGS), E. BOSSERT (Apave)



Journée de restitution et d'échange
Aquaref - AELB