

JOURNEE D'ECHANGES SUR L'ANALYSE DES MICROPOLLUANTS DANS LES REJETS

17 JANVIER 2011

AQUAREF I-B-02 : Appui aux donneurs d'ordre, surveillance rejets

M.P. Strub
février 2011

Programme scientifique et technique
Année 2010

Document final

En partenariat avec  **Cemagref**
Sciences, eaux & territoires

Avec l'approbation et le soutien de

et le soutien de

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 DEB - INERIS 2010 DRC02, au titre de l'opération A.

Auteur(s) :

Marie-pierre Strub
INERIS
Marie-pierre.strub@ineris.fr

Vérification du document :
Marina Coquery
Cemagref
Marina.coquery@cemagref.fr

Marine Colin
DGPR
marine.colin@developpement-durable.gouv.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

Référence du document : Marie-Pierre Strub - Journée d'échanges sur l'analyse des micropolluants dans les rejets - Rapport AQUAREF - 19p.

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

1. CONTEXTE.....	8
2. LE CONTEXTE REGLEMENTAIRE ET LES ACTIONS NATIONALES EN COURS	8
2.1 Circulaire RSDE (M. Colin, DGPR).....	8
2.2 Circulaire STEU (V. Ferstler, DEB).....	9
3. CONSOLIDATION DES CONNAISSANCES	10
3.1 Projet de recherche AMPERES (M. Coquery – Cemagref et A.Bruchet - Ondeo CIRCEE, Lyonnaise des eaux)	10
3.2 Présentation des questions récurrentes posées au webmaster RSDE (M.P. Strub et B. Lepot - INERIS)	10
4. TEMOIGNAGES ET RETOURS D'EXPERIENCE DE LABORATOIRES D'ANALYSE DE MICROPOLLUANTS DANS LES REJETS.....	11
4.1 Les matières en suspension MES	11
4.1.1 intervention de H. Cousin, A. Franco - -Laboratoire de Rouen	11
4.1.2 Questions/réponses	11
4.2 Établissement des LQ	13
4.2.1 Intervention de G. Leroy- Veolia	13
4.2.2 Questions/réponses	13
4.3 Analyse des alkylphénols	15
4.3.1 intervention de F David (SGS Rouen).....	15
4.3.2 Questions/réponses	15
4.4 DCO vs ST-DCO (MP Strub – INERIS)	16
5. TEMPERATURE	16
6. CONCLUSION	17
7. LISTE DES ANNEXES	19

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Programme de la journée,
- Annexe 2 : Liste des participants,
- Annexe 3 : Présentation 1 : Résumé des activités des sous-groupes techniques (SGT),
- Annexe 4 : Présentation 2 : Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des ICPE,
- Annexe 5 : Présentation 3 : Surveillance de l'émission de micropolluants par les stations de traitement des eaux usées : Circulaire du 29 septembre 2010,
- Annexe 6 : Présentation 4 : Apports méthodologiques du projet AMPERES sur l'analyse des substances ciblées,
- Annexe 7 : Présentation 5 à 7 : Exploitation des questions au webmaster RSDE,
- Annexe 8 : Présentation 8 : Prise en compte des MES et méthodes compatibles,
- Annexe 9 : Présentation 9 : Les MES : On en fait quoi ?,
- Annexe 10 : Présentation 10 : Établissement de limites de quantification sur les eaux de rejets,
- Annexe 11 : Présentation 11 : Analyse des alkylphénols et de leurs éthoxylats,
- Annexe 12 : Présentation 12 : Caractérisation de la teneur globale en matière organique,
- Annexe 13 : Enquête de satisfaction et exploitation.

AQUAREF mène depuis plusieurs années des travaux en vue d'améliorer les connaissances sur la contamination des rejets de stations d'épuration urbaines (STEU) et industrielles (ICPE) par les substances dangereuses et les substances prioritaires et émergentes, et de disposer d'outils de mesure harmonisés et validés pour leur évaluation dans les rejets.

L'animation de groupes de travail thématique par AQUAREF sur la « Mesure des contaminants dans les systèmes d'assainissement » a démarré en 2009, et a donné lieu à l'organisation d'une première journée technique d'échanges sur les techniques de prélèvements. Dans le cadre des travaux 2010, une 2ème journée centrée sur les questions d'analyse des substances portant sur les techniques d'analyses des substances s'est déroulée le 17 janvier 2011. Les premiers résultats, les difficultés observées par les laboratoires en termes de prélèvements et d'analyses sur la mise en place de la circulaire RSDE II ont été abordés au cours de cette journée d'échange, et les principales avancées et actions à entreprendre dégagées des conclusions de la journée et de l'enquête de satisfaction réalisée au cours de la semaine suivant la réunion.

Mots clés (thématique et géographique) : rejets, analyse, RSDE, STEU, ICPE

For several years, AQUAREF has conducted studies to improve the knowledge on contamination of discharges of urban wastewater (UWWTP) and industrial (IWWTP) treatment plants by dangerous substances, priority dangerous substances and emerging substances, and prepare harmonized and validated measurement tools for their assessment. Organisation of thematic AQUAREF groups on the "extent of contaminants in sanitation systems" has started in 2009, and gave rise to the organization of a first technical exchange on sampling techniques. In the 2010 program, a 2nd meeting centred on the analysis of substances techniques and tools took place on January 17, 2011. The first results, the difficulties observed by the laboratories in terms of sampling and analysis on the implementation of the RSDE II regulation have been addressed, and the main advances and actions to undertake derived from the conclusion of the meeting and from the survey conducted in the following week.

Key words (thematic and geographical area): discharge water, waste water, RSDE regulation, WWTP

PRÉAMBULE

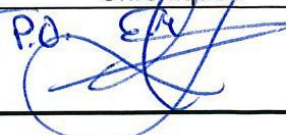
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

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	Marie-Pierre STRUB	Bénédicte LEPOT	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur au Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques	Ingénieur à l'Unité « Chimie, Métrologie, Essais » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

1. CONTEXTE

AQUAREF mène depuis plusieurs années des travaux en vue :

- d'améliorer les connaissances sur la contamination des rejets de stations d'épuration urbaines (STEU) par les substances prioritaires et émergentes et de substances dangereuses dans les installations industrielles (ICPE),
- de disposer d'outils de mesure harmonisés et validés, et de favoriser le transfert aux opérateurs des meilleures méthodologies disponibles pour l'évaluation des rejets de substances prioritaires et émergentes dans les rejets.

L'animation de groupes de travail¹ thématique par AQUAREF sur la « Mesure des contaminants dans les systèmes d'assainissement » a démarré en 2009, et a donné lieu à l'organisation d'une première journée technique d'échanges sur les techniques de prélèvements.

Dans le cadre des travaux 2010, une 2^{ème} journée centrée sur les questions d'analyse des substances portant sur les techniques d'analyses des substances (précautions et choix techniques, limites, éléments d'interprétation pour l'analyse critique de résultats fournis, contrainte liée à l'analyse du dissous en matrices complexes telles que les effluents canalisés, les eaux de rejets et eaux de sortie de station d'épuration) s'est déroulée le 17 janvier 2011. Les premiers résultats, les difficultés observées par les laboratoires en termes de prélèvements et d'analyses sur la mise en place de la circulaire RSDE II ont été abordés au cours de cette journée d'échange, suivant le programme présenté en annexe 1.

2. LE CONTEXTE REGLEMENTAIRE ET LES ACTIONS NATIONALES EN COURS

Après la présentation du contexte des travaux relatifs aux rejets canalisés dans AQUAREF par M. Coquery, Cemagref (présentation 1), les textes réglementaires relatifs à ces rejets sont commentés (présentations 2 et 3). Un bref temps d'échange a lieu à la suite de ces présentations.

2.1 CIRCULAIRE RSDE (M. COLIN, DGPR)

La Directive IPPC (directive sur la prévention et la réduction intégrées de la pollution) sera remplacée le 6 janvier 2013 par la directive IED (Directive sur les émissions industrielles).

La circulaire RSDE II du 5 janvier 2009 s'inscrit dans le Plan national contre la pollution par les micropolluants et s'articule autour de deux étapes : la

¹ Structure des groupe de travail : voir annexe 3

surveillance initiale, qui débouchera sur la surveillance pérenne, conduisant elle-même à une déclaration annuelle. Pour sa mise en œuvre, des arrêtés complémentaires viendront s'ajouter aux arrêtés préfectoraux des établissements concernés.

Moins de 2000 arrêtés complémentaires ont été signés jusqu'à aujourd'hui, et il reste difficile de quantifier précisément le nombre total d'installations qui seront concernées à terme, ce chiffre étant compris entre 3600 et 6000.

2.2 CIRCULAIRE STEU (V. FERSTLER, DEB)

Cette circulaire² vise les installations de traitement des eaux usées urbaines ou mixtes, gérées par les collectivités locales, en vue de la réduction des micropolluants à la source.

Elle conduira notamment à la modification de l'arrêté du 22 juin 2007 pour tenir compte du débit d'étiage de référence.

Au cours du temps d'échange subséquent, il apparaît que tous les laboratoires présents rencontrent des difficultés pour s'engager sur des limites de détection (LD). Cette notion métrologique a été abandonnée par la profession depuis plusieurs années, car mal définie sur le plan technique et en général uniquement associée à la performance instrumentale sur solution ou matrice synthétique.

Elle a été réintroduite par la DGPR à l'occasion du RSDE II (Cf. circulaire du 5 janvier 2009), afin d'associer un critère à l'arrêt des mesures sur un polluant en cas d'« absence du polluant lors de 3 mesures consécutives ». Une réunion de toutes les parties est vivement souhaitée par les laboratoires pour envisager de revenir sur cette disposition de la circulaire du 23 mars 2010.

En raison du calendrier très rapide de la consultation menée en mars 2010 sur l'annexe technique de la circulaire STEU du 29 septembre 2010, les laboratoires sont convaincus que les limites de quantification (LQ) de la circulaire STEU n'ont pas été décidées de la même manière que celles de la circulaire RSDE II du 23 mars 2010 (ie, groupe de travail avec association des laboratoires), mais à dire d'expert. **F.Leymarie (IPL)** se fait l'interprète de plusieurs laboratoires au sujet de la LQ du méthanol qu'il juge trop faible d'un facteur 1 000 (microgramme vs. milligramme).

V. Ferstler invite les participants à lui faire remonter les difficultés analytiques liées à cette circulaire STEU.

² Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées

3. CONSOLIDATION DES CONNAISSANCES

Après ce premier temps consacré au contexte réglementaire, une deuxième partie de la réunion est consacrée aux programmes de recherche et de surveillance relatifs à l'analyse des rejets canalisés, et aux questions les plus fréquemment posées sur le site RSDE.

3.1 PROJET DE RECHERCHE AMPERES (M. COQUERY – CEMAGREF ET A.BRUCHET - ONDEO CIRCEE, LYONNAISE DES EAUX)

Le projet de recherche AMPERES, consacré à l'étude de l'efficacité d'élimination des micropolluants par les stations d'épuration des eaux usées urbaines et mixtes, a nécessité le développement de méthodologies analytiques destinées à l'analyse des micropolluants dans les rejets (eaux d'entrées, eaux intermédiaires et eaux traitées, boues). Des protocoles d'analyse (phases dissoute et particulaire), mais aussi de prélèvement et de conservation des échantillons ont été optimisés.

À titre d'exemple, les études relatives à la conservation des échantillons destinés à l'analyse des métaux ont montré que la teneur en Vanadium subi des pertes dès 24 heures de stockage ; tandis que les autres métaux étudiés sont stables pour cette durée. De plus, les résultats sont différents selon la nature des eaux résiduaires, rendant la définition des meilleures pratiques encore plus difficile. Ces nouvelles connaissances sont partagées et disséminées au cours des réunions des sous-groupes de travail 1 à 4 d'AQUAREF animés par le Cemagref et l'INERIS.

Concernant l'analyse des micropolluants organiques dans les eaux brutes et les boues, A. Bruchet souligne les difficultés analytiques croissantes en fonction de la complexité des matrices. En particulier, il faut accepter un rendement d'extraction faible, rarement supérieur à 60 %, qui exige l'utilisation d'étalons internes.

La complexité des matrices est très liée à chaque installation, et une adaptation et des procédures de contrôle qualité site à site sont plus importantes que la validation *ab initio* des méthodes.

Enfin, au cours du projet AMPERES, l'atteinte des LQ réglementaires a souvent posé problème : sont-elles trop basses, malgré la nécessité de tendre à la protection des milieux ?

3.2 PRESENTATION DES QUESTIONS RECURRENTES POSEES AU WEBMASTER RSDE (M.P. STRUB ET B. LEPOT - INERIS)

Les principales questions récurrentes concernent :

- L'accréditation des laboratoires étrangers, qui est bien bornée par les accords de reconnaissance multilatérale consultables sur le site du COFRAC. Le critère à expliciter spécifiquement reste le mode d'établissement de la LQ, qui peut être différent d'un pays à l'autre ;
- La définition de la notion de LD ;

- Les alkyphénols et éthoxylats à mesurer ;
- L'influence des MES, pour lesquelles les limites réglementaires de 50 et 250 mg/L dérivent de négociations entre les parties prenantes. Les travaux AQUAREF 2010, à paraître prochainement, montrent que l'affinité des micropolluants (principalement organiques) pour le particulier dépend de la matrice, de sa concentration en carbone organique total (COT), et des caractéristiques de chaque polluant. Il est de ce fait difficile de préjuger de l'affinité des substances entre les phases dissoute et particulaire.

Les trois dernières notions sont reprises ci-après sous la forme de témoignages de laboratoires, et les échanges les concernant sont organisés à l'issue des témoignages.

4. TEMOIGNAGES ET RETOURS D'EXPERIENCE DE LABORATOIRES D'ANALYSE DE MICROPOLLUANTS DANS LES REJETS

4.1 LES MATIERES EN SUSPENSION MES

4.1.1 INTERVENTION DE H. COUSIN, A. FRANCO - -LABORATOIRE DE ROUEN

Le Laboratoire de Rouen, filiale de l'AIR LIQUIDE, compte 120 collaborateurs à Rouen. Ses clients doivent conjuguer qualité avec contrainte économique, mais ces contraintes économiques de plus en plus fortes, ne doivent pas impacter le devoir de qualité.

H. Cousin souligne la variabilité importante du type de MES dans les eaux résiduaires industrielles, qui met en exergue la problématique de l'eau résiduaire de référence pour la caractérisation de performance des méthodes. Pour les HAP et organoétains par exemple, le laboratoire procède à un dopage avec un sédiment certifié suivie d'une période d'incubation de 4 jours pour stabiliser.

Le naphtalène est néanmoins un HAP atypique du fait de sa volatilité qui nécessiterait plutôt un dosage sur l'échantillon brut et non pas sur « dissous + particulaire ».

Les essais menés pour étudier la partition des analytes montrent qu'il est difficile de s'affranchir des MES. Les résultats sur dissous sont insuffisants pour refléter l'analyse de l'eau totale.

4.1.2 QUESTIONS/REPONSES

P. Thomas (IPL) s'interroge sur le protocole de dopage avec des sédiments : Il aurait été plus représentatif de doper avec des matériaux de référence type boues de station.

H. Cousin précise que si les MES sont encore plus organiques que des sédiments de référence, il est encore plus nécessaire de traiter l'intégralité de séparer l'échantillon avant analyse.

F.Massat (LA DRÔME LABORATOIRE) : s'inquiète de l'hétérogénéité des MES, et du problème de l'échantillonnage, influant sur la représentativité des échantillons arrivant au laboratoire.

H. Cousin souligne la nécessité de formation des équipes. M. Coquery confirme la justesse du questionnement et renvoie sur les travaux du SGT 1 (AQUAREF).

F.Massat (LA DRÔME LABORATOIRE) revient sur les aspects métrologiques liés à la présence de MES, en particulier sur la gestion des étalons internes (Cf. présentation AMPERES).

H.Cousin indique que des étalons internes sont ajoutés en début de protocole et à chaque étape sensible.

Le Laboratoire de Rouen s'interroge par ailleurs sur la limite spécifique de 50 mg/L en MES pour l'analyse des PBDE : si 40 mg sont très pollués, on rate de l'information par rapport à 50 mg peu pollués. **La Drôme Laboratoire** a trouvé des PBDE dans la phase dissoute et souhaite qu'une analyse sur eau brute remplace les prescriptions actuelles (sur MES si > 50 mg/L).

M. Coquery tempère ces opinions tranchées : sans nier la présence conjointe de PBDE dans le dissous et les MES quand les rejets contiennent la substance, elle indique que la part majoritaire est dans le particulaire. Les prescriptions actuelles, qui constituent une approximation, sont une simplification de l'exercice pour les exploitants et les laboratoires, priorité donnée par les meneurs de l'action.

M. Colin, pour la DGPR, indique qu'il est possible d'amender cette disposition pour la surveillance pérenne des installations classées (IC).

V.Ferstler, pour la DEB, est plus circonspect : une STEP en fonctionnement non dégradé rejette moins de 35 mg/L de MES, donc pour l'instant, la circulaire STEU à paraître ne demande pas cette analyse : quel serait l'impact sur le prélèvement, la séparation, le coût de surveillance etc.... si elle était prescrite ?

Enfin, certains laboratoires rencontrent des difficultés à déclarer les résultats dans la base RSDE lorsque $MES > 250$ mg/l. Il manquerait selon eux un code sandre spécifique « fraction eau brute recalculée ». **B. Lepot** indique qu'il suffit de commenter les résultats pour qu'ils soient acceptés. **A.Morin** propose d'examiner l'opportunité de créer un code « brut recalculé ».

Une mise à jour de l'annexe 5 de la circulaire RSDE II du 5 janvier 2010 serait utile suite aux mesures faites et aux travaux des laboratoires. Des précisions pourraient être apportées sur les meilleures méthodes à utiliser selon les teneurs en MES.

Enfin, le COFRAC est sollicité pour étendre les conditions de l'accréditation « analyse des eaux résiduaires » aux techniques et spécificités nécessaires à la mise en œuvre de l'opération RSDE II (et dans l'avenir pour la surveillance pérenne). L'opération de séparation de la phase particulaire et l'analyse séparée de la phase dissoute ne sont en effet pas accréditables pour l'instant.

A. Bruchet, ONDEO (LABEAU) et S. Mourette (La Drôme Laboratoire), font état de substances, telles que les HAP, qui n'appartiennent pas l'annexe de la circulaire et qui sont pourtant très fréquemment retrouvées à des teneurs importantes. Ils souhaiteraient pouvoir remonter ces informations.

M. Colin, pour la DGPR, précise que les listes de substances prédéfinies fixent le cadre général de l'action en tenant compte des connaissances acquises lors de la 1ère campagne, et qu'on ne réalise pas de screening en cours de 2ème° campagne car les intrants sont en théorie connus et maîtrisés.

V. Ferstler ajoute que pour les STEU, un processus itératif permet de recalculer la liste tous les 3 ans pour tenir compte de l'évolution des raccordements.

4.2 ÉTABLISSEMENT DES LQ

4.2.1 INTERVENTION DE G. LEROY- VEOLIA

G. Leroy, en charge du développement des méthodes au sein de la structure de recherche du groupe VEOLIA, expose le protocole de développement et validation de méthode sur eaux résiduaires du groupe, comportant une validation restreinte d'aptitude générale à l'emploi de chaque méthode, et une caractérisation plus étendue après son adaptation dans chaque site de déploiement.

Les LQ sont à vérifier sur des matrices non reproductibles dans un même site, et des échantillons à caractéristiques différentes d'un site à l'autre, ce qui rend l'exercice particulièrement difficile sur les eaux industrielles. La meilleure stratégie évaluée serait un dopage sur chaque échantillon mais le coût n'est pas envisageable en routine.

4.2.2 QUESTIONS/REPONSES

De l'avis général, il serait utile de définir les caractéristiques des eaux résiduaires sur lesquelles les LQ devraient être atteintes en amont de la révision de l'agrément. Ceci ne garantira pas l'atteinte des LQ dans toutes les matrices mais permettra au moins de comparer les laboratoires sur une même base.

MP Strub signale que lors de discussions dans d'autres contextes, il est apparu à plusieurs reprises que les laboratoires qui avaient établi des LQ selon des protocoles antérieurs à NF T90-210 (2009) s'interrogeaient sur la nécessité de révision de ces valeurs. Une communication du COFRAC sur ce sujet serait un élément de clarification. **M. Coquery et G. Leroy**, s'appuyant sur des essais réalisées dans leurs laboratoires respectifs, ont constaté que les LQ établies selon XP T90-210, § 5.3.3.3. et selon NF T90-210 sont généralement concordantes.

A.Franco (Laboratoire de Rouen) s'interroge sur la possibilité d'être accrédité en eaux de rejets alors que les LQ ne sont pas atteintes ou pas constantes?

L.LEY(Laboratoire de la Dordogne) perçoit comme une difficulté importante de valider une LQ sur des paramètres pour lesquels on ne dispose pas de blancs.

F.Massat (La Drôme Laboratoire) estime que la norme NF T90-210 n'est pas adaptée à l'évaluation de la LQ dans les rejets et qu'il est nécessaire de développer un protocole complémentaire spécifique en prenant en compte par exemple le guide SANCO³ qui précise les caractéristiques des matrices à tester⁴. Par ailleurs, le temps passé à valider est considérable.

Il conteste par ailleurs la méthodologie employée par VEOLIA et le CAE pour déterminer la LQ, qui ne lui semble applicable qu'aux paramètres minéraux pour lesquels la mise en œuvre lui semble plus rapide et économiquement acceptable.

G.Leroy précise que le CAE multiplie les matrices pour assurer une meilleure représentativité. Les étalons internes retrouvés sécurisent la validité de la méthode. Si le rendement de récupération des étalons internes n'est pas satisfaisant, il faut se résoudre à dégrader les LQ. Son expérience l'amène à retravailler la méthode en permanence. Elle ajoute qu'un tel protocole nécessite des appareils plus sensibles qui sont moins robustes.

A.Morin rappelle que les LQ ne peuvent être simplement constatées et doivent être fixées pour ne pas alimenter les bases de données avec des chiffres inexploitable.

En effet, comme le souligne le **laboratoire de la Dordogne**, en l'absence de LQ consensuelles, il y a un risque fort, observé par le passé, d'une dispersion importante des LQ pour un même secteur d'activité : un industriel qui choisirait un laboratoire avec une LQ plus faible serait alors pénalisé par rapport à un autre.

M.Selve (LDA Haute Garonne) estime la circulaire STEU perfectible car les LQ très basses qui y figurent semblent difficilement applicables. **V.Ferstler** explicite le processus d'établissement des LQ, préconisées à dire d'expert. Les difficultés lui semblent principalement focalisées sur les stations industrielles, alors que les STEP urbaines produisent des rejets relativement propres.

O.Farot (VEOLIA), également soucieux des LQ, commente le choix des molécules : le chlordécone en métropole ne paraît pas pertinent.

VEOLIA, et **ONDEO** signalent également que les LIMS ne sont pas capables de gérer deux types de limites, LQ et LD, par rapport à un résultat. En outre, le gain financier possible pour l'arrêt de la surveillance d'une substance « <LD » est minime en raison de l'organisation des analyses par famille.

Ni les laboratoires, ni **AQUAREF** ne sont favorables à la pérennisation de l'emploi de la notion de LD. En effet, le concept de LQ vérifiée sur matrice réelle a été difficile à faire accepter et long à mettre en place. Il serait dommageable de revenir en arrière maintenant qu'il est intégrée dans le traitement des laboratoires.

³ Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed - document n° sanco/2007/3131 - 31/october/2007

⁴ Des travaux actuellement en cours sur ce sujet à l'AFNOR dans le cadre de la commission de normalisation T90Q sont signalés à l'assemblée, et chacun est invité à y prendre part.

Cependant, AQUAREF maintient qu'un laboratoire doit être capable de rendre une LD en prenant un risque et que ceci peut effectivement coûter plus cher

4.3 ANALYSE DES ALKYLPHENOLS

4.3.1 INTERVENTION DE F DAVID (SGS ROUEN)

François David expose le retour d'expérience du laboratoire SGS de Rouen quant à l'analyse des nonylphénols et de leurs éthoxylats dans le cadre de l'opération RSDE II. Les méthodes employées ont été développées à partir des méthodes normalisées existantes, NF EN ISO 18857-1 et ISO 18857-2, cette dernière préconisant l'emploi de l'extraction sur phase solide pour des eaux non filtrées. Les alkylphénols éthoxylés étant ubiquitaires, la maîtrise des blancs est particulièrement importante mais difficile à cause d'une qualité fluctuante des supports commerciaux. La méthode doit en outre être réservée aux échantillons à MES <50 mg/L. L'extraction liquide/liquide est mise en œuvre dans tous les autres cas.

4.3.2 QUESTIONS/REPONSES

P. Thomas (IPL) demande à l'orateur son sentiment sur la méthode d'extraction à privilégier. F. David rappelle la limite d'application de la SPE à 50 mg/L, et réfléchit à généraliser l'extraction liquide/liquide à tous les échantillons pour améliorer la maîtrise des blancs.

F. Massat (La Drôme Laboratoire) témoigne de blancs entachés de doute à cause de la présence d'ions de dégorgement de colonne interférents. F. David a constaté le même phénomène et signale qu'une colonne plus longue peut être utilisée pour lever le doute, également sur les échantillons car la prise en compte des ions caractéristiques de la colonne rend la quantification très critique.

N. Le Calvez (CERECO) rapporte que la comparaison entre méthode par GC et méthode par LC semble montrer une minoration systématique en LC. F. David, qui a mis les deux méthodes simultanément en œuvre au moment de l'essai inter laboratoires PT-WFD, a constaté des résultats sensiblement équivalents.

G. Leroy (Veolia) a constaté que les éthoxylats de référence disponibles commercialement présentent de n° CAS variables pour une même composition revendiquée : peut-on les utiliser indifféremment ou cela pourrait-il induire des biais de quantification ? F. David déconseille la substitution : leur fractionnement est différent.

Enfin, plusieurs laboratoires interrogent la DGPR et l'INERIS sur l'opportunité de conserver le rendu en code Sandre de 1957 et 1958. Même si le code Sandre 6598, correspondant à la somme indifférenciée des deux codes précédents, répond à la demande réglementaire, il peut être utile, quand cela est techniquement possible, de conserver la traçabilité de chacun des codes.

4.4 DCO vs ST-DCO (MP STRUB – INERIS)

MP Strub fait le bilan des informations disponibles concernant l'application de ces deux méthodes d'analyse de la DCO à un même échantillon, et le degré de corrélation qui semble s'en dégager. La connaissance des cas d'équivalence et de non équivalence ayant considérablement progressé ces dernières années, il serait opportun de donner une existence officielle à ces informations. Une demande en ce sens sera très prochainement faite auprès de la commission de normalisation T91B, qui est en charge des travaux sur ce paramètre en France, et de la communication avec les instances internationales (CEN et ISO) correspondantes.

Les laboratoires considèrent la ST-DCO comme une méthode de substitution pertinente pour diminuer l'exposition des techniciens de laboratoire aux réactifs.

Au cours des échanges qui suivent, **M.Coquery (Cemagref)** précise que, pour les STEP, des travaux menés au Cemagref sur l'emploi du COT et de la DCO montrent que le COT est un paramètre plus descriptif que la DCO, et précise que dans une optique européenne, la surveillance devrait sans doute basculer vers la mesure du COT, la DCO étant spécifique à la France. **M.Colin (DGPR)** l'interroge sur le degré de corrélation connu entre DCO et COT à ce jour. De l'avis général, un facteur de conversion de 2,5 est applicable de manière fiable dans le cas des rejets de STEP.

Pour la poursuite de l'opération RSDE-II, il est rappelé que la DCO est utilisée pour qualifier le jour de réalisation des prélèvements en tant que jour de fonctionnement normal de l'installation concernée. C'est pourquoi, dans ce contexte, il importe que la DCO soit mesurée de la même façon que celle utilisée pour établir les valeurs d'autosurveillance.

ML.Wolf (DREAL Hte Normandie) souhaiterait pouvoir accéder à des études sur la représentativité de la DCO en milieu saumâtre. Aucune réponse ne peut lui être apportée en séance, l'IFREMER sera sollicité dans le cadre d'AQUAREF.

5. TEMPERATURE

Un échange se développe en dehors du programme prévu concernant le retour d'expérience sur la préservation des échantillons lors du transport, particulièrement dans le cadre de l'opération RSDE II, pour laquelle des prescriptions précises ont été élaborées, avec contrôle de la température à l'arrivée au laboratoire. La température maximale doit être de 8 C. Il a été constaté pour les données actuellement disponibles que cette limite était plutôt respectée :

- Prélèvements ponctuels : 73 % conformes,
- Prélèvements automatique asservi : 86 % à température conforme.

F.Massat (LA DRÔME LABORATOIRE) suggère qu'on impose le transport réfrigéré.

6. CONCLUSION

Les principales avancées et actions à entreprendre à l'issue de la journée sont résumées par A. Morin (AQUAREF) :

1- La mesure des BDE uniquement sur phase particulaire est assez mal comprise par les laboratoires. La mesure dans le dissous n'avait pas été jugée prioritaire lors de la préparation de l'annexe 5 de la circulaire RSDE II. Il y aura lieu d'envisager la possibilité de prescrire, dans le cadre du RSDE, sur la mesure des DBE dans l'eau « totale » lorsque MES < 50 mg/l, ce qui est possible techniquement.

2- Compte tenu des difficultés inhérentes à la détermination d'une LQ typique pour les rejets, en particulier dans le cas des rejets industriels (hétérogènes), il y a lieu d'associer une caractérisation de l'eau considérée (avec par exemple, pH, MES et DCO ou COT).

De ce fait, fixer des valeurs de LQ dans l'agrément pour les substances réglementées en France dans les rejets de STEP ou ICPE est particulièrement délicat.

Les laboratoires sont invités à participer au chantier actuellement en cours au sein de l'AFNOR (commission T90Q) sur la définition d'une eau résiduaire type.

Ces difficultés seront exposées au groupe de travail en charge de la révision de l'agrément.

3- Certaines LQ fixées pour la surveillance des substances dans les STEU sont considérées comme trop difficiles à atteindre par les laboratoires.

Toutes les informations sur les listes de substances ou sur les niveaux requis doivent être remontées au plus vite à AQUAREF (anne.morin@ineris.fr), avant la mise en place de la surveillance.

4- Des travaux sur la température et l'évolution de la concentration des micropolluants dans les échantillons devront être menés à terme en vue de limiter le nombre de données rejetées à cause d'une température supérieure à 8°C. Il est rappelé cependant que le laboratoire peut en commentaire dans la base RSDE expliquer les raisons pour lesquelles, bien que la température soit considérée comme hors limites, les résultats d'analyse peuvent être néanmoins recevables et que l'inspection des IC ne doit pas en faire un critère de rejet systématique.

5- La réintroduction de la limite de détection comme critère d'abandon de la surveillance initiale pose un problème notable aux laboratoires qui travaillent depuis plusieurs années uniquement avec les limites de quantification. Si en théorie, un laboratoire doit être en mesure de prendre le risque de donner la limite de détection, c'est-à-dire affirmer être en présence ou non du polluant, en pratique, selon les matrices analysées, cette détermination peut s'avérer très complexe et engendrer des coûts importants. Les laboratoires demandent unanimement à abandonner cette notion.

Une enquête de satisfaction a été distribuée par voie électronique à tous les participants ayant émargé, avec un taux de retour de 26%. Son exploitation fait

l'objet de l'annexe 14. Elle permet d'élargir les conclusions ci-dessus pour un travail à plus long terme sur 4 thématiques :

- L'analyse physico-chimique,
- Le prélèvement et la préservation des échantillons,
- L'information sur les évolutions réglementaires,
- La définition d'un mode de participation collaboratif à la préparation des futurs textes.

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Programme de la journée	2
Annexe 2	Liste des participants	
Annexe 3	Présentation 1 : Résumé des activités des sous-groupes techniques (SGT)	17
Annexe 4	Présentation 2 : Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des ICPE	8
Annexe 5	Présentation 3 : Surveillance de l'émission de micropolluants par les stations de traitement des eaux usées : Circulaire du 29 septembre 2010	5
Annexe 6	Présentation 4 : Apports méthodologiques du projet AMPERES sur l'analyse des substances ciblées	17
Annexe 7	Présentation 5 à 7 : Exploitation des questions au webmaster RSDE	28
Annexe 8	Présentation 8 : Prise en compte des MES et méthodes compatibles	15
Annexe 9	Présentation 9 : Les MES : On en fait quoi?	46
Annexe 10	Présentation 10 : Établissement de limites de quantification sur les eaux de rejets	32
Annexe 11	Présentation 11 : Analyse des alkylphénols et de leurs éthoxylats	31
Annexe 12	Présentation 12 : Caractérisation de la teneur globale en matière organique	13
Annexe 13	Enquête de satisfaction et exploitation	4

ANNEXE 1

AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, est né de la nécessité de renforcer l'expertise française dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques à partir de la mise en réseau des compétences et des capacités de recherche des cinq établissements publics directement concernés :

BRGM, CEMAGREF, IFREMER, INERIS et LNE

Organisé autour de 2 des axes forts de la directive cadre sur l'eau (DCE), la chimie et l'hydrobiologie, le laboratoire de référence a pour objectif d'appuyer les pouvoirs publics autour de 2 domaines au cœur de la surveillance des milieux aquatiques :

La qualité de la donnée

Le devenir de la surveillance des milieux aquatiques

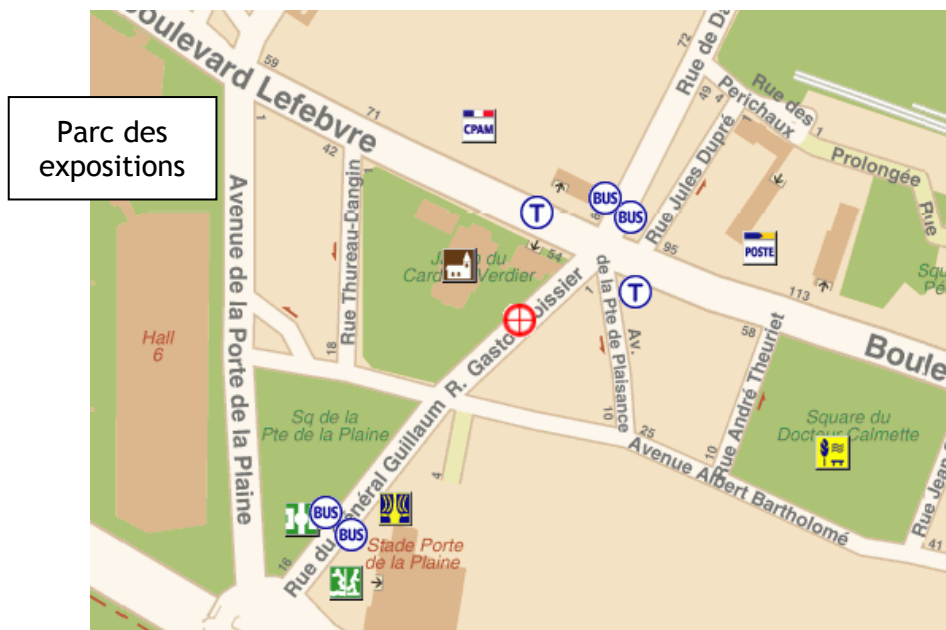
Plus d'informations sur www.aquaref.fr

Contact : marie-pierre.strub@ineris.fr

⇒ Accès au séminaire (LNE, Paris)

♣ Bus 89 (Gare de Vanves - Malakoff/Bibliothèque François Mitterrand), arrêt « Georges Brassens »

♣ Tram 3 (Porte d'Ivry / Pont du Garigliano), arrêt « Georges Brassens »



⇒ Déjeuner inclus dans l'inscription

SEMINAIRE

17 Janvier 2011

LNE – 1, rue Gaston Boissier– Paris XV°



Analyse des micropolluants dans les rejets canalisés

Journée d'échanges entre les laboratoires prestataires, AQUAREF et les donneurs d'ordres

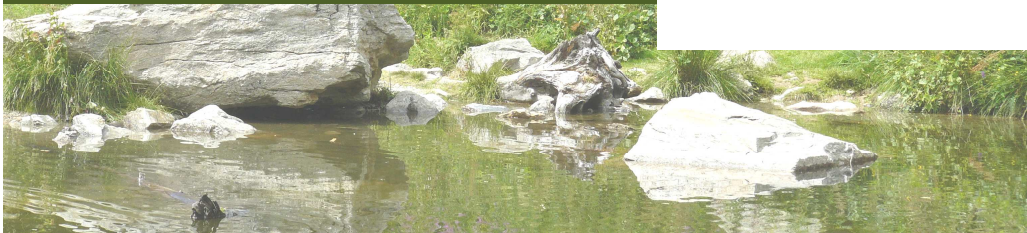


P

PROGRAMME MATINEE

09:30

Accueil des participants



10:00 **Accueil :** *Anne MORIN, AQUAREF*
Introduction : présentation de l'action d'AQUAREF sur les rejets canalisés

- Groupes techniques nationaux et leurs activités : *M. Coquery, CEMAGREF*

10:20 **Contexte réglementaire de l'analyse des rejets**

- Circulaire « RSDE-2 » et son évolution : *M. Colin, DGPR*
- Circulaire STEU : *V. Ferstler, DEB*
- Acquis issus du programme AMPERES :
M. Coquery, CEMAGREF/ A.Bruchet, SUEZ Environnement

11:00 **Les questions récurrentes (exploitation du site RSDE) :**

- Accréditation des laboratoires étrangers : *MP. Strub, INERIS*
- Alkylphénols : lesquels rechercher, les LQ associées : *MP. Strub, INERIS*
- Limites de quantification et de détection : textes de référence, spécificité des eaux de rejets, lien avec les incertitudes : *MP. Strub, INERIS*
- Prise en compte des MES et méthodes compatibles - conséquences sur l'expression du résultat : *B. Lepot, INERIS*
- Occurrence des rejets chargés dans le cadre de l'opération RSDE :
B. Lepot, INERIS
- La réalité analytique : 250 mg/L, une limite chargée de sens ?
MP. Strub INERIS

12:00 **Témoignages**

- Prise en compte des MES et mise en œuvre au quotidien : *H. Cousin, Laboratoire de Rouen*
- Discussion avec la salle

P

PROGRAMME APRES-MIDI



13 :00 **Déjeuner**

14:15 **Témoignages (suite)**

- Établissement des LQ - la spécificité des eaux de rejet : *G. Leroy, Veolia Environnement Recherche et Innovation*
- Discussion avec la salle

15:10 **Témoignages (fin)**

- Analyse des alkylphénols et de leurs éthoxylats : *F. David, SGS Rouen*
- Discussion avec la salle

16:05 **Mesure de la DCO : l'expérience d'AQUAREF**

- Quelle méthode dans quel cas, comparabilité des résultats : *MP. Strub INERIS*

16:30 **Synthèse des échanges, conclusion et perspectives :**
A. Morin/DGPR/DEB/INERIS/CEMAGREF

17:00 **Pause café - Fin du séminaire**

ANNEXE 2

Liste des participants

Nom	Prénom	Raison sociale
ALASONATI	Enrica	LNE
ALLARD	Eve	LCDI
ALSAC	Nicolas	INERIS
BENISMAIL	Nizar	IPL SED EST
BIAUDET	Hugues	INERIS
BIGOURIE	Magalie	Laboratoire Central de la Préfecture de Police
BOQUIA	Bruno	DREAL
BOSSERDET	Sébastien	Centre d'analyses et de recherches
BOTTA	Fabrizio	INERIS
BRUCHET	Auguste	ONDEO-CIRCEE
CAMOU	Jean-Marc	IPL SED ATLANTIQUE
CANNOT	Jean-Claude	CTC
CAROLY	Céline	Environnement et transports
CASTEROT	Baptiste	Agence de l'eau Seine Normandie
CAZAUDUMEC	Jean-Luc	ThermoFisher
CHARRON	Jean-Sébastien	LASAT
CHHIM	Norinda	EDF
COLIN	Adeline	ANSES - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy
COLIN	Marine	DGPR
COLOMBET	Nicolas	IANESCO
COMPOINT ZOIA	Isabelle	ALCONTROL
COQUERY	Marina	CEMAGREF
CORDEIRO	Eric	LCDI
COUSIN	Hervé	LABORATOIRE DE ROUEN
DAVID	François	SGS MULTILAB
DE SLOOVERE	Aude	SGS MULTILAB
DI GREGORIO	François	COFRAC
DUYCK	Sophie	Ville de REIMS Laboratoire Municipal
EYMERY	Franck	Agence de l'eau Loire-Bretagne
FAGIUOLI	Luca	ALCONTROL
FAROT	Olivier	VEOLIA
FERCHAUD	Aurélien	F.D.A.C
FERSTLER	Vincent	DEB
FRANCO	Alain	LABORATOIRE DE ROUEN
GAUTHIER	Dafroza	Laboratoire Municipal de REIMS
GLANDUT	Laurent	CARSO
GUY	Benoît	Centre d'analyses et de recherches
HELEN	Céline	SODAE
LACHENAL	Jacques	LNE
LE CALVEZ	Nicolas	CERECO
LEBEL	Sabine	Ville de REIMS
LEFRESNE	Isabelle	SGS MULTILAB
LELLU	Virginie	Le Lab'eau / Lyonnaise des eaux
LEPOT	Bénédicte	INERIS
LEROY	Gaëla	VEOLIA ENVIRONNEMENT RECHERCHE ET INNOVATION
LESTREMAU	François	INERIS
LEVEQUE	Jocelyn	NOVERGIE
LEYMARIE	Frédéric	IPL Santé Environnement Durable
LIO		CTC
MABILLE	Géraldine	
MARGAS	Catherine	COFRAC
MASSAT	Félix	La Drôme Laboratoires
MASSELOT	David	DREAL Pas de Calais
MOISAN	Jean-François	SIAPP-DDP
MORIN	Anne	AQUAREF
MOURETTE	Sandrine	La Drôme Laboratoires
NOURI	Bahia	CARSO
OSSWALD	Patrice	LCDI
PERU	Dominique	LDFD 14
PICHON	Claire	AGROLAB
POINSOT	Jacques	Laboratoire Départemental de l'Eau 31
SANTINI	Elodie	INERIS
SCHEFFLER	Jean-Luc	ASCAL
SEGUIN	Etienne	Eurofins Analyses pour l'Environnement France
SELVE	Michelle	Laboratoire départemental de l'Eau de la Haute Garonne
SLUSAREK	Laurent	CARSO
STRUB	Marie-Pierre	AQUAREF
THOMAS	Patrick	IPL
VAL	Martine	Eurofins Analyses pour l'Environnement France SAS
VIGOUROUX	Yann	SGS MULTILAB
VIVIEN	Laurence	CAE
VIVIER	Martin	SGS MULTILAB
WOLF	Marie-Laure	DREAL Haute Normandie

ANNEXE 3



Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

Echantillonnage et analyse des micropolluants dans les rejets canalisés

Résumé des activités des sous-groupes techniques (SGT)

M. Coquery, J.M. Choubert (Cemagref)
B. Lepot (INERIS)



Contexte

- ✓ Circulaire du 5 janvier 2009 « Poursuite de l'action RSDE » qui fixe les modalités de la surveillance des substances **dangereuses** dans les rejets industriels est accompagnée de **prescriptions techniques** (annexe 5) applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses
- ✓ Circulaire STEU... recommandations analogues pour les stations d'épuration domestiques (en cours)
- ✓ Des guides existent (ISO 5667-10 et 5667-3, FDT 90-523-2)
... Mais **lacunes** ou **informations contradictoires**
- ✓ **Prescriptions peu explicites pour :**
 - Le **conditionnement** : protocole d'homogénéisation non défini
 - Les **blancs** de prélèvement / vérification : protocole non défini
 - La **nature du flaconnage** de collecte pour une recherche simultanée de différentes substances : non défini
 - La **conservation** des échantillons avant analyse : techniques alternatives à la réfrigération ?

Création d'un espace d'échanges

Pratiques d'échantillonnage en assainissement pour la mesure des micropolluants

- **1^{er} séminaire technique (nov. 2008)** → 36 participants
- **Création des SGT** → 35 réponses positives pour participer
 - ✓ Organismes de recherche
 - ✓ Laboratoires
 - ✓ Agence de l'Eau, Onema, Grand Lyon
 - ✓ Industriels

Règles consensuelles de bonne pratique

	SOURCES D'ERREUR	SOLUTIONS PREVENTIVES	  
échantillonnage	Stratégie inadaptée	Visite préliminaire. Echantillonnage représentatif de la masse d'eau ciblée. Connaissance du rythme des apports, du temps de séjour dans le procédé d'épuration. Cibler le temps approprié (temps sec ou de pluie selon l'objectif). Vérifier la position du point de prélèvement en entrée (avant retour en tête) ;	
	Technique inadaptée : a) <i>masse d'échantillon trop faible</i> b) <i>modification par adsorption, volatilisation</i> c) <i>contamination</i>	Echantillonneur automatique réfrigéré. Récipients collecteur et tuyaux propres ; Nature des matériaux spécifique aux substances recherchées : a) <i>Prévoir le volume d'échantillons nécessaire aux analyses avant le démarrage de l'échantillonnage ;</i> b) <i>Stockage à l'abri de la lumière 24 h au plus (ex. adsorption des métaux, photodégradation de certaines hormones) ; Prévoir un mode de prélèvement spécifique pour les substances volatiles ;</i> c) <i>Utilisation du matériel de nature spécifique ayant impérativement subi un lavage approprié ; contamination détectée en réalisant régulièrement des blancs du système de prélèvement/échantillonnage.</i>	
conditionnement	Flaconnage (volume, nature)	Flacons fournis par les laboratoires d'analyses selon plan d'échantillonnage (nombre de points de prélèvements, nombre d'échantillons par point) ; ne pas interchanger les bouchons entre flacons ;	
	Echantillons non homogène	Utilisation systématique d'un système d'homogénéisation mécanique ne modifiant pas l'échantillon. Vérifier l'efficacité de la procédure.	
transport	Contamination (contact, atmosphère, ligne conditionnement)	Ne pas toucher l'échantillon (même avec des gants), ne pas fumer ; Contrôle de la contamination en réalisant régulièrement des blancs du système de prélèvement/échantillonnage.	
	Conditions	Caisses isothermes fermées avec accumulateurs de froid ; Efficacité du maintien de la température par mesure de la température des échantillons à la réception.	
	Durée	Transporteur express ;	
	Casse	Emballer les flacons de verre. Bien fermer les bouchons des flacons et les disposer verticalement. Limiter les mouvements horizontaux et verticaux dans les caisses isothermes.	

REFERENCES

ISO 5667-10 (1992). Partie 10 : Guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires. 20 p.

INERIS-DRC-CHEN-25580-P06-MbxD2.0603 (2002). Cahier des charges technique des opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau en application de la circulaire du MAIE (NOR : ALEU210066L) du 4 février 2002 relative à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées

Delattre, C., Galhaut, S., Humbel, X., Jandin, P., Lazzarotto, P., Schneider, K. (2004). Substances prioritaires de la directive cadre européenne. Vers une meilleure maîtrise des prélèvements d'effluents. Techniques Sciences et Méthodes 11 p. 23-31

FD T 90523-2 sur le prélèvement d'eau résiduaire

NF EN ISO 5667-3 (2004). Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau. 36 p.

US Geological Survey (2005). Handbooks for Water-Resources Investigations. National field manual for the collection of water-quality data. Techniques of Water-Resources Investigations, Livre n°9. Chapitres A.1 à A.6.

NF EN ISO 19458 (2006). Echantillonnage pour analyse microbiologique. 29 p.

FD T90-523-2 (2008). Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement. Partie 2 : Prélèvement d'eau résiduaire. Norme AFNOR. 21 p.

Annexe 5 de la circulaire Post-RSDE (2009). Prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses. 25 p.

Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Coquery M. (2009). Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées. Les prescriptions techniques du projet de recherche AMPERES. Techniques Sciences et Méthodes n°4, pp. 88-101.

(nov. 08)

Les besoins complémentaires

Groupes de travail nationaux sur méthodologie terrain/labo (AQUAREF 2010)

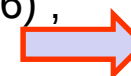
✓ des éléments nouveaux doivent être apportés sur :

- L'homogénéisation lors du conditionnement (SGT 1) ;
- Les blancs de prélèvement et les procédures de vérification? Les perturbations induites par les systèmes de prélèvement en place en permanence sur STEP (SGT 2) ;
- Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage (SGT 3) ;
- La conservation des échantillons avant analyse (SGT 4) .



2009/2010

- Les incertitudes liées aux échantillonneurs automatiques (SGT 5) ;
- La faisabilité des prétraitements des échantillons sur site (SGT 6) ;



2010/2011

✓ **Transfert aux opérateurs :**

- La formation des opérateurs de terrain. Elaboration d'un support de cours (SGT 7) ;
- **Séminaires : (2) techniques d'analyses** et (3) calculs de performances de STEP (8&9)

Fin 2009 : démarrage des 4 premiers SGT

	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)

Principes de fonctionnement

- ✓ ouvert à tous
- ✓ implication basée sur volontariat
- ✓ différents niveaux d'implication
 - réunion, relecture, ...
 - fournisseur de connaissances ou aussi de données, rédaction
- ✓ 1 à 2 réunions par an par SGT
- ✓ 1 rapport par an, mis en relecture par l'animateur à tous les participants
- ✓ Pour participer, contacter =
 - jean-marc.choubert@cemagref.fr
 - ou Bénédicte Lepot (INERIS)

Extraits des travaux en cours

Lors de l'échantillonnage (STEP, filière Eau)

Flacon collecteur (échantillonneur automatique) :

Flaconnage verre (10 L à 20 L), Assigné au point de prélèvement

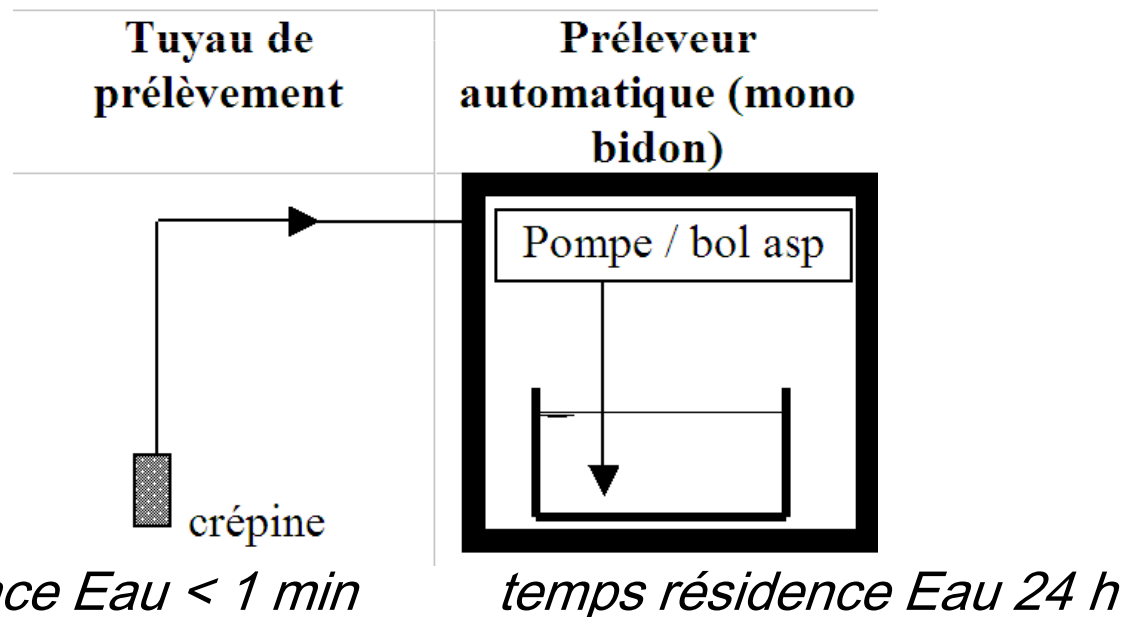
Tuyau d'aspiration en Téflon

Prélèvement par pompage ou bien par dépression

Bol en verre recommandé mais non obligatoire

échantillon moyen 24 h
asservi au débit

Automatique
Réfrigéré



Réflexion en cours (SGT3)

- **Définition d'une procédure de nettoyage des différents organes de l'échantillonneur pour :**
 - Les réactifs (Détergent + eau acidifiée + solvant + rinçage à l'eau)
 - Les conditions d'application :Volume, Temps de contact, fréquence
 - non changées (bol, bras...)
 - Gestion pour que le matériel soit dédié au site, et au point de prélèvement

Lors du conditionnement... (SGT1)



Choix en cours

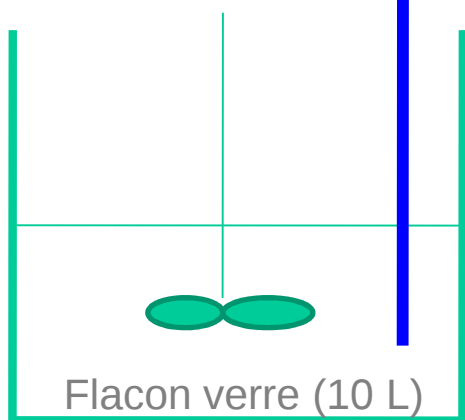


Choix en cours

Système homogénéisation mécanique :

Nature (téflon, inox) ?

Forme de la pâle ?

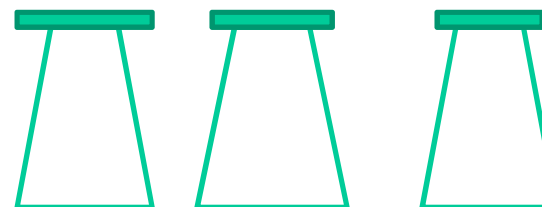


Flacon verre (10 L)

continue ou séquentielle ?

Attention : ce système ne doit pas contaminer l'échantillon

Essais sur effluents à différents pH (acide, neutre, basique)



Mise en flacon :

par système de pompe ?

entonnoir de répartition ?

Mode de remplissage ?

Les blancs du système de prélèvement (SGT2)

Définition de l'Annexe 5 (RSDE2)

Le blanc de système de prélèvement = moyen de vérifier l'absence de contamination due aux matériaux (flacons, tuyaux) ou contamination croisée entre STEP successives.

Il appartient au préleveur de les mettre en œuvre, 3 h minimum, réalisable 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 ? ... (conditions pH)

Domaine d'application : matériel de prélèvement ayant subi une étape de lavage

Durée de l'essai ?, et y a t il un rinçage avant "Mise en route" prélèvements automatiques avant essai (mini 10 litres)

Mesures des substances volatiles (SGT2)

Pour les substances volatiles (COHVs et HAP légers), les prélèvements par échantillonneurs automatiques sont ils à proscrire ?

Tests à mener pour évaluer les pertes

- *Perte lors du prélèvement ?*
- *Perte lors de l'homogénéisation ?*
- *Perte lors du stockage ?*



→ Comparaison échantillonneurs à pompe péristaltique et à système à dépression (sur 24h)

Conservation des échantillons (SGT4) (entre le conditionnement et l'analyse)

Trame de synthèse en cours d'élaboration

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 particulair e et aqueuse

Quels agents de conservation ?

SGT qui ont démarré en 2010

	SGT 5	SGT 6	SGT 7
Sous-groupe thématique	Les incertitudes liées aux échantillonneurs automatiques : (volume prise d'essais, type de pompage, diamètre tuyaux, présence crépine, ...)	La faisabilité des prétraitements (filtration, extraction éventuelle) des échantillons sur site.	La formation des opérateurs de terrain. Elaboration d'un support de cours. Guide technique.
Objectif	essai avec plusieurs préleveurs -automatique > meme échantillons ? Et meme résultats d'analyses ?	protocole	transfert et diffusion des acquis (onema, paraclay)
façon de procéder	plan d'échantillonnage (2010) et essais à planifier (aquaref 2011)	mise en commun des pratiques des analystes	synthèse des acquis pour faire un support de cours
Temps à y consacrer	2 réunions 2010 + 1 essai (2011)	1 réunion + échanges de mails	3 réunions + rédaction
Réunion réalisée	fin 2010 (plan d'échantillonnage)	fin 2010	fin 2010
Nombre d'inscrits (% du total)	11 (34 %)	10 (31 %)	13 (41 %)
Animateur	LNE (J. Lachenal)	LEESU (J. Gasperi)	Agence de l'Eau Loire Bretagne (F. Eymery)

Perspectives

- **Fin 2010 :**
 - Documents écrits : 1^{ère} version du guide technique ;
Protocoles pour tests ultérieurs, résultats d'essais expérimentaux et synthèse de données
 - SGT 8 : journée d'échanges sur les méthodes d'analyses des micropolluants dans les rejets canalisés => 17 janvier 2011
- **2011 – 2012 : poursuite des essais et synthèse globale**
 - SGT 7 : Transfert aux opérationnels par document technique et support de formation
 - Essais inter-laboratoires en rejets canalisés organisé en 2011
 - SGT 9 : journée d'échanges sur les méthodologies pour calculs flux et rendements des STEP



Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

Merci de votre attention !



« Analyse des micropolluants dans les rejets canalisés » - AQUAREF - 17 janvier 2011 – Paris (LNE)

ANNEXE 4

Circulaire du 5 janvier 2009

relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase

de l'action nationale de recherche et de réduction

des substances dangereuses pour le milieu aquatique

présentes dans les rejets des ICPE

Marine COLIN – Chargée de mission

Bureau de la nomenclature, des émissions industrielles et de la pollution des eaux

Direction générale de la prévention des risques
Service des risques technologiques
Sous-direction des risques chroniques et du pilotage

Ressources, territoires et thématiques
Développement durable
Énergie et climat
Prévention des risques
Infrastructures, transports et mer

**Présent
pour
l'avenir**

Plan national micropolluants 2010-2013

- Plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques par les micropolluants publié depuis le 15/10/10 sur le site internet du MEEDDM après une communication relative à ce plan par la secrétaire d'Etat à l'écologie, lors du conseil des ministres du 13 octobre 2010.
- AXE 1 REDUIRE LES EMISSIONS A LA SOURCE
 - 1.2 AGIR SUR LES SECTEURS D'ACTIVITE LES PLUS CONTRIBUTEURS
 - Action n°5. Renforcer la surveillance des rejets ponctuels dans les milieux aquatiques
 - circulaire DGPR du 5 janvier 2009

Rappel des objectifs et des actions prévues par la circulaire

- **Objectifs** : en 2013, encadrer réglementairement pour tous les sites autorisés les rejets de substances dangereuses dans les eaux industrielles dans le milieu aquatique correspondant aux différentes activités exercées par l'établissement.
- pour réaliser cet objectif, il est nécessaire d'améliorer la connaissance des rejets avec la mise en place d'actions généralisées, mais déclinées sectoriellement, de surveillance et de quantification des flux de substances dangereuses déversées par les rejets aqueux des ICPE soumises à autorisation

Déroulement :

1. Surveillance initiale : campagne de 6 mesures au pas de temps mensuel portant sur une liste de substances, déterminées a priori, en fonction des activités de l'établissement (39 listes de substances attribuables à un (sous)-secteur d'activité).
1. Surveillance pérenne : une mesure par trimestre pendant a minima 2 ans et demi sur les substances réellement détectées dans les rejets du site et répondant à des critères définis dans la circulaire

Consécutivement voire conjointement à cette caractérisation précise des rejets, demande d'études technico-économique décrivant les possibilités de réduction voire de suppression (SDP) des flux de substances dangereuses.

Installations et types de rejets concernés

❧ ICPE soumises à autorisation, en activité ou en phase de post-exploitation et disposant toujours d'une autorisation de rejets d'eaux industrielles

❧ Eaux issues du procédé industriel et eaux pluviales ou de refroidissement susceptibles d'être souillées du fait de l'activité industrielle

❧ Rejet direct milieu ET via STEP

❧ Priorités :

- **Les ICPE soumises aux dispositions de l'arrêté du 29 juin 2004, relatif au bilan de fonctionnement** : Objectif : AP complété par un volet substance adapté d'ici fin 2010
- **Les ICPE nouvelles ou faisant l'objet d'arrêtés préfectoraux complémentaires**
- **Les ICPE figurant sur les listes d'établissements à enjeux établies au niveau régional** en raison des critères relatifs à la pollution des eaux de surface

Avancement de la mise en oeuvre de la circulaire

-Au 18/10/10 : 1685 arrêtés préfectoraux complémentaires ou arrêtés préfectoraux d'autorisation ont été pris au titre de la circulaire du 05/01/09

Estimation du nombre d'installations visées : entre 3300 et 6000

-Pour mémoire 6000 déclarants Eau dans GEREP,
outil de déclaration annuelle des émissions
polluantes

- 3300 sites IPPC hors élevage

Mais tous ces sites
n'ont pas
nécessairement un
impact sur le milieu
aquatique

- Avancée relative suivant les régions en terme d'activités et de taille
d'installations ==> priorité aux IPPC avant fin 2010 ou 1er semestre 2011

annexe 5 de la circulaire : Prescriptions techniques relatives aux opérations de prélèvement et d'analyses

- Cahier des charges pour le laboratoire choisi par l'exploitant
- Dans l'attente d'une prise en compte plus complète de la mesure des substances dangereuses dans les eaux résiduaires par l'arrêté ministériel du 29 novembre 2006 portant modalités d'agrément des laboratoires au titre du code de l'environnement, le laboratoire d'analyse choisi devra impérativement remplir les deux conditions suivantes :
 - Etre accrédité selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour la matrice « **Eaux Résiduaires**», pour chaque substance à analyser *(exception tolérée sur demande et justification pour les 4 paramètres suivants (cf. note en bas de tableau de l'annexe 5,5) : Chloroalcanes C10-C13, didiphénylétherbromés, alkylphénols et hexachloropentadiène)*
 - Respecter les limites de quantification listées à l'annexe 5.2 pour chacune des substances.

Nature de l'appui de l'INERIS à la DGPR sur ce sujet

- Action réglementaire pilotée par le MEEDDM (DGPR/BNEIPE) et à laquelle l'INERIS vient en appui dans le cadre du programme d'appui aux pouvoirs publics DRC02 « assistance technique au programme national d'action de réduction de la pollution des eaux par certaines substances dangereuses » avec deux opérations :

- **Amélioration des pratiques et des méthodes de prélèvements et d'analyses des substances dans les rejets des ICPE (Action INERIS dans AQUAREF)**

==> séminaire “analyse des micropolluants dans les rejets canalisés” du 21/10/10

- **Surveillance des substances dangereuses dans les rejets des ICPE**

- ✓ l'INERIS est destinataire de l'ensemble des résultats RSDE mesurés en application de la circulaire du 05/01/09 et gère la base de données associée pour une exploitation future par secteur, par bassin, etc..
- ✓ vérification des conditions fixées à l'annexe 5 de la circulaire du 05/01/09 et retour à l'exploitant

Réponses aux questions relatives à l'annexe 5 et mise à jour d'une FAQ sur le site créé sur

cette action : <http://rsde.ineris.fr>

Circulaire relative à la poursuite de l'action RSDE pour les ICPE



Vos interlocuteurs concernant la circulaire du 5
janvier 2009 relative aux ICPE :

MEEDDM/DGPR/BNEIPE

Marine Colin

Gilles Berroir

[prenom.nom@developpement-
durable.gouv.fr](mailto:prenom.nom@developpement-durable.gouv.fr)

et/ou concernant l'aspect analytique ou la
saisie sur le site internet RSDE

webmaster-rsde@ineris.fr

Merci pour votre attention

ANNEXE 5

Surveillance de l'émission de micropolluants par les stations de traitement des eaux usées

Circulaire du 29 septembre 2010

Vincent FERSTLER – DEB - Bureau de la Lutte contre les Pollutions Domestiques et Industrielles

Renforcer la surveillance des rejets ponctuels : Circulaire surveillance des émissions de micropolluants par les STEU (1)

Objectifs :

- 1°) Constituer l'une des actions permettant d'atteindre le bon état pour les masses d'eau dégradées au sens de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE).
- 2°) Quantification de l'évolution des pressions sur les milieux aquatiques
- 3°) Participer à une meilleure maîtrise et réduction de l'émission d'un certain nombre de polluants

Renforcer la surveillance des rejets ponctuels : Circulaire surveillance des émissions de micropolluants par les STEU (2)

Campagne initiale de suivi : 4 mesures

- capacité nominale de traitement supérieure ou égale à 6000 kg de DBO5/j (100.000 Eqhab) : 2011 - liste GEREPE adaptée
- capacité nominale de traitement supérieure ou égale à 600 kg de DBO5/j (10.000 Eqhab) : 2012 - liste DCE adaptée

Critères de suppression :

- Jamais quantifiée
- $[c] < 10 \cdot NQE$ et $Flux_j < 0,1 \cdot Flux_{jadm}$ (**débit d'étiage de référence**)
- Flux annuel estimé < seuils GEREPE

Renforcer la surveillance des rejets ponctuels : Circulaire surveillance des émissions de micropolluants par les STEU

(3)

Suivi de routine :

- capacité nominale de traitement supérieure ou égale à 6000 kg de DBO5/j (100.000 Eqhab) : 2012
- capacité nominale de traitement supérieure ou égale à 600 kg de DBO5/j (10.000 Eqhab) : 2013
- **Nouvelle mesure liste complète : Tous les 3 ans en suivi de routine (2014 – 2015)**

Capacité nominale de traitement kg DBO5/j	>=600 et <1800	>= 1800 et <3000	>= 3000 et <12000	>= 12000 et <18000	>= 18000
Nombre de mesures par année	3	4	6	8	10

Renforcer la surveillance des rejets ponctuels : Circulaire surveillance des émissions de micropolluants par les STEU

(4)

Questions administratives :

- Modification de l'arrêté du 22 juin 2007 avant fin 2010
- Intégration de ces obligations dans l'autosurveillance réglementaire des STEU
- Modification des arrêtés préfectoraux d'autorisation : débit d'étiage de référence

Questions techniques :

- Matériel de prélèvement spécifique
- Exigence de performances analytiques fortes
- Transmission des données : scénario SANDRE
- Actualisation du manuel d'autosurveillance

ANNEXE 6

Apports méthodologiques du projet AMPERES sur l'analyse des substances ciblées

Concentrations en micropolluants dans les eaux usées et les boues de stations d'épuration

M. Coquery, A. Bruchet

J.-M. Choubert, C. Miège, M. Esperanza, H. Budzinski,
S. Martin-Ruel

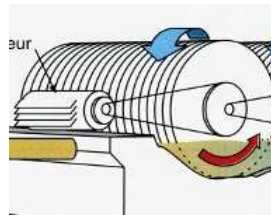


Objectifs

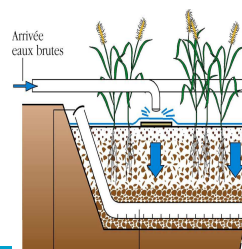
- Mesurer les concentrations et les flux de micropolluants générés par les rejets de STEP domestiques (eaux et boues)
- Développer des méthodes d'analyse robustes et validées pour les micropolluants prioritaires et émergents dans les eaux usées et les boues
- S'assurer de la validité de la chaîne de prélèvement et d'analyse pour les eaux usées : blancs de préleveurs (adsorption/désorption) ; expériences de conservation des échantillons



Biofiltre



Biodisques



FPR

Partition entre phase dissoute et phase particulaire (MES) des eaux résiduaires

- ✓ Etude des eaux résiduaires :
 - brutes (entrée de STEP)
 - après traitement secondaire (sortie de STEP)

- ✓ Échantillonnage sur 2 ou 3 jours consécutifs

- ✓ 15 stations d'épuration de type biologique

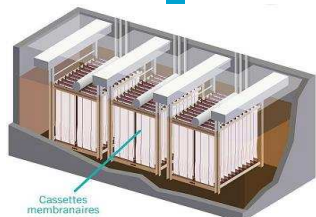
- ✓ 127 substances étudiées, mais des substances non recherchées dans les MES :

COV, glyphosate, AMPA, bisphénol A, chloro et bromophénols, ibuprofène, ketoprofène, naproxène, aspirine, diclofénac, gemfibrozil

- ✚ **103 substances recherchées dans les MES** (matières en suspension)

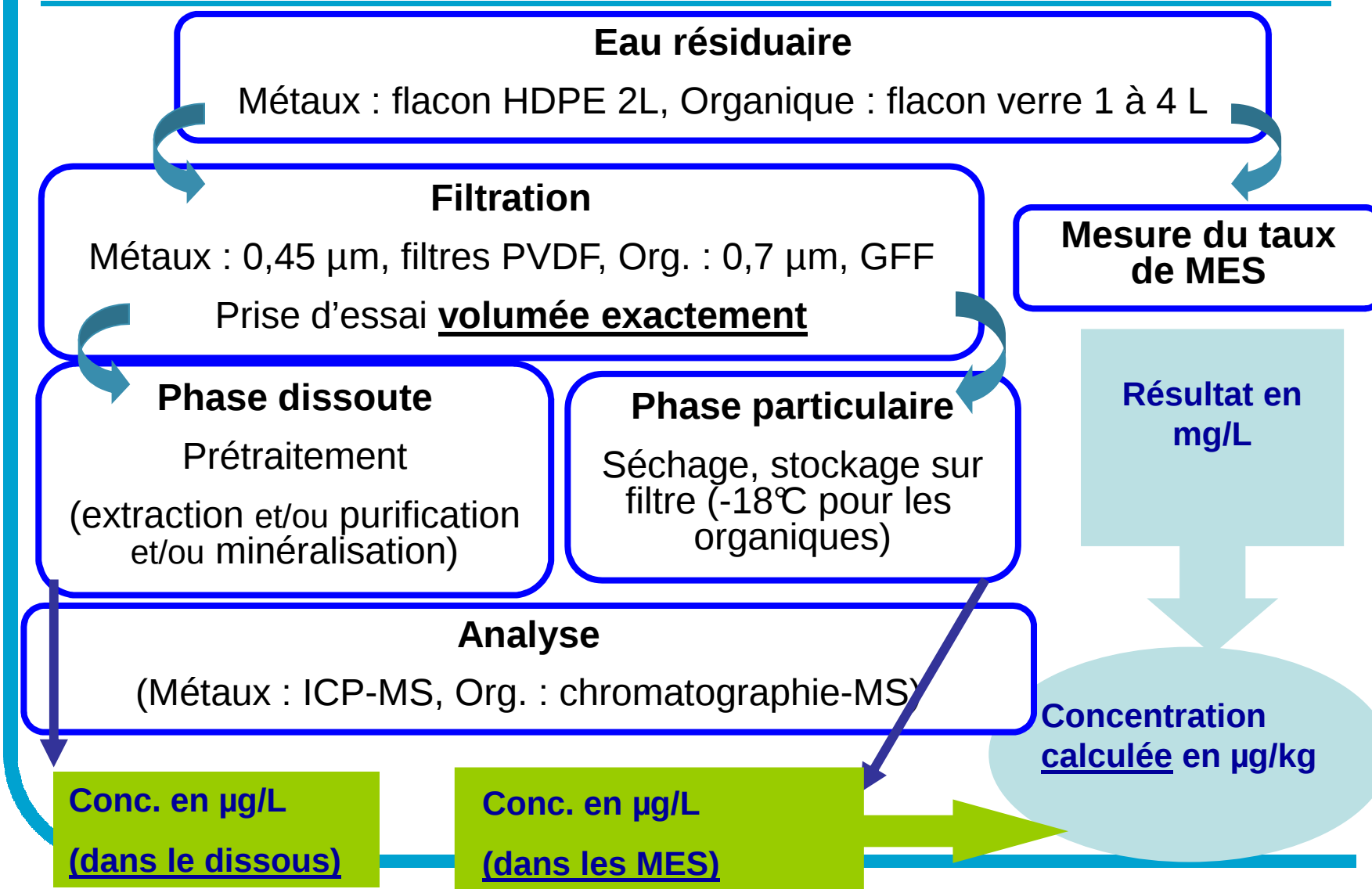


B.A.



BRM

Méthode d'étude de la partition – protocole



Méthode d'étude de la partition – calcul

Concentration en $\mu\text{g/L}$
dans les MES (C_{MES})

Concentration en $\mu\text{g/L}$
dans la phase dissoute (C_{diss})

$$f_{\text{diss}} = C_{\text{diss}} / (C_{\text{MES}} + C_{\text{diss}})$$

f_{diss} exprimée en %

1/ Si $C_{\text{diss}} < LQ$, alors on prend $C_{\text{diss}} = LQ_{\text{diss}}$

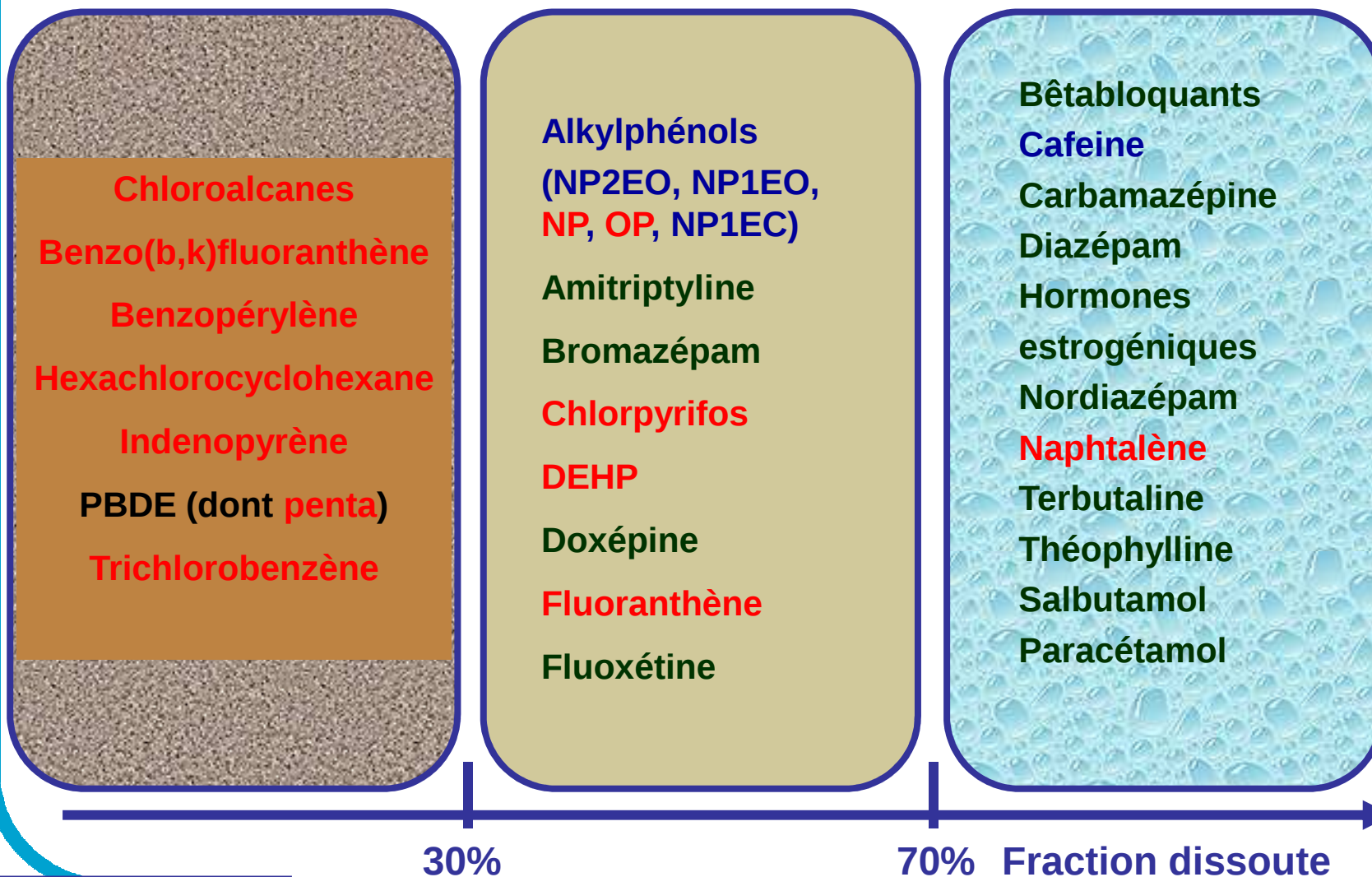
2/ Si $C_{\text{MES}} < LQ$, alors pas de calcul pour f_{diss}

☛ Difficulté analytique liée :

✓ à l'hétérogénéité des échantillons d'eaux, surtout en entrée de station d'épuration

✓ à la faible prise d'essai, surtout dans les eaux résiduaires de sortie, et en particulier pour les substances hydrophiles

Partition des organiques – eaux résiduaires brutes

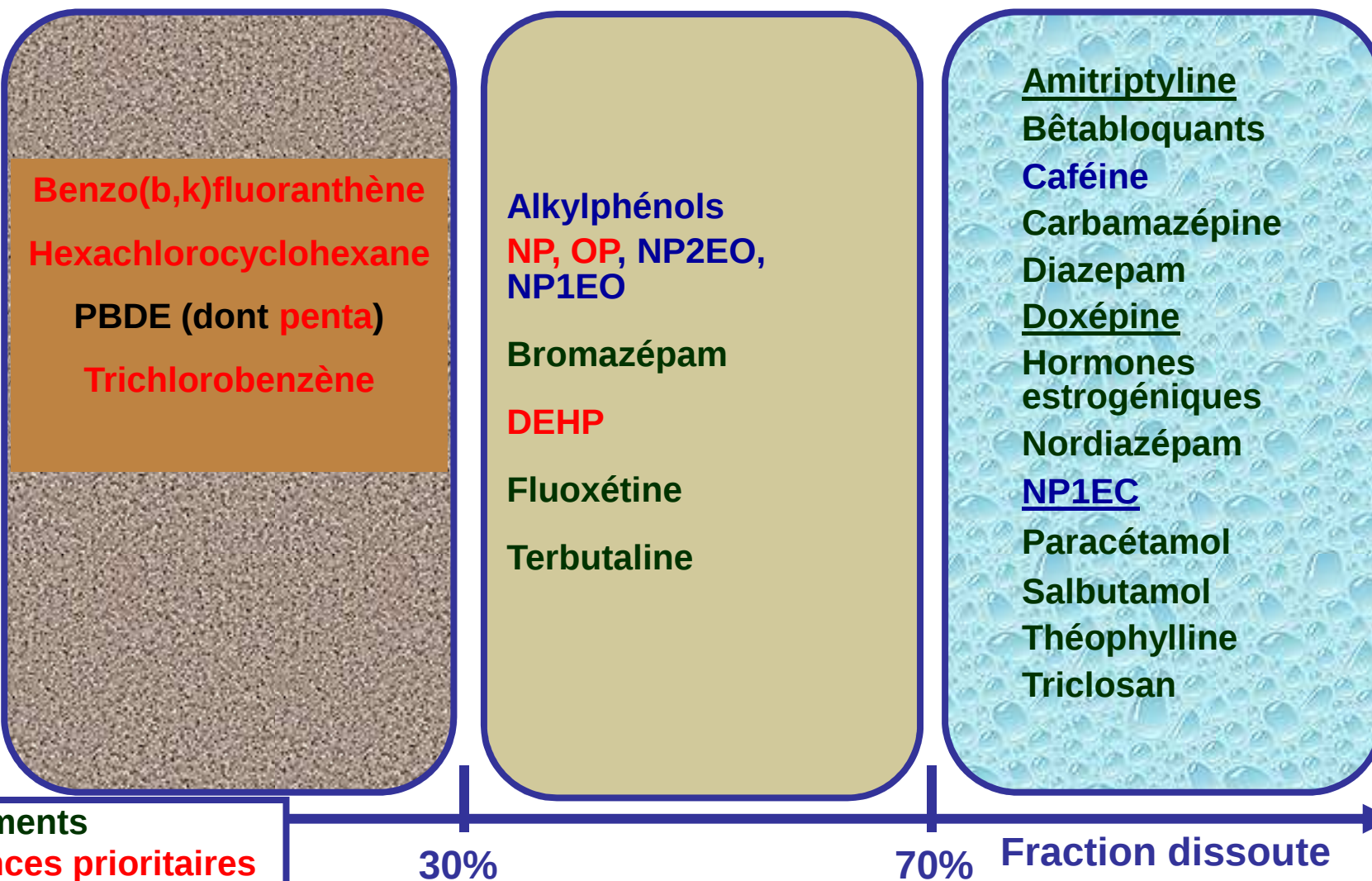


Médicaments

Substances prioritaires

+ les pesticides hydrophiles dans la fraction dissoute

Partition des organiques – eaux résiduaires traitées



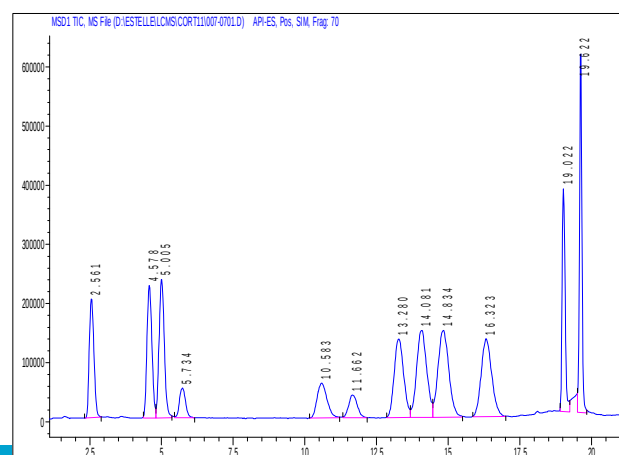
Médicaments
Substances prioritaires
Sont passés en phase
dissoute

+ les pesticides hydrophiles dans la fraction dissoute

Les protocoles analytiques

Des techniques chromatographiques couplées à MS pour les molécules organiques

- Un protocole développé par famille de molécules
- Un protocole à développer et valider par type de matrice : eaux de surface, eaux usées d'entrée/sortie, matières en suspension, boues



Validation des méthodes d'analyse et assurance qualité (molécules organiques)

Échantillonnage : « blancs préleveurs »

Préparation des échantillons

- Blanc d'analyse (1 par campagne)
- Triplicats d'analyse
- Traceurs deutérés

Analyse

- Blanc de phase mobile
- Contrôle étalons
- 2 transitions (quantification, confirmation)
- Traceur d'injection

➤ Vérification des LQ

➤ Vérification des rendements

Méthodes d'analyses

Eaux usées brutes et traitées ; matrices solides (MES, boues)

Famille de composés	Limite de quantification		Méthode d'analyse employée	Laboratoire en charge
	Dissous (ng/L)	Boue (µg/g MS)		
Volatils	100	-	Purge and Trap GC-MS	Cirsee
Semi-volatils (HAP, pesticides, DEHP, ...)	20 à 1000	0.02 à 1	Multi-résidus ELL-GC-MS	Cirsee
Chlorophénols	50 à 150	-	SPME-GC-MS	Cirsee
Antibiotiques et pesticides hydrophiles	1 à 2	0.02 à 20	SPE extraction- HPLC-MS-MS	Cirsee
Glyphosate, AMPA	100	-	LC-ESI(+) MS-MS	Cirsee
PBDE, bisphénol A , triclosan	1 à 100	0.004 à 0.05	SBSE-TD-GC-MS	Cirsee
C10-C13 chloroalcanes	500	1	SBSE-TD-GC-ECD	Cirsee
Métaux (24 éléments)	10 à 5000	0.2 à 3	ICP-MS	Cemagref
Mercure	0.5	0.01	Préconcentration AFS/ AAS	Cemagref
Alkylphénol-polyéthoxylés	1 à 10	0.01 à 0.1	SPE extraction- UPLC-MS-MS	LPTC
Hormones (libres et totales, après déconjugaison)	0.5 à 5	0.001 à 0.005	SPE extraction LC-ESI(-) MS-MS	Cemagref
Bétabloquants	1 à 10	0.0005 à 0.005	SPE extraction LC-ESI(+) MS-MS	Cemagref
Analgésiques, anti-inflammatoires, hypolipémiant, bronchodilatateurs, antidépresseurs	0.5 à 5	0.001 à 0.01	SPE extraction RRLC-MS-MS ; GC-MS (ESI-)	LPTC

Résultats sur les blancs de préleveurs

➤ Substances pharmaceutiques, alkylphénols

Pas de phénomènes d'adsorption /désorption : différences mesurées non significative ou << aux échantillons d'eaux usées traitées

➤ Problèmes observés au démarrage du projet pour benzothiazole, t-butylphénol et DEHP

- Relargage de benzothiazole et t-butylphénol par les préleveurs après passage d'eau résiduaire. Niveaux comparables à eau résiduaire traitée
- Contamination de t-butylphénol et DEHP dans les blancs de laboratoire à des niveaux similaires à eau résiduaire traitée
- Contamination de phénol et p-cresol pour la méthode des "chlorophénols"

➤ Métaux (phase dissoute)

- pas de contamination observée pour la majorité des métaux
- contamination non systématique pour : Fe, Ni, Cu, Zn, Pb (résultats à surveiller pour eaux traitées pour Fe, Cu et Zn)

Tests de conservation des eaux usées avant analyse - exemples

➤ Test sur hormones dans les eaux résiduaires brutes :

Échantillons filtrés stockés 1, 3, 6 jours à 4°C

- Diminution de 5% par jour

=> En pratique, extraction dans les 24 h

➤ Test sur métaux dans les eaux résiduaires brutes :

Échantillons stockés 1, 2, 3 jours à 4°C

Filtration à J0, J+24h, J+48h

- Différence <10% sur Li, Al, Ti, Ni, Co, Cu, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba et U

- Différence 10-16% sur B, Cr, Fe, Zn et Pb (après 48h)

- Diminution significative pour V dès 24h

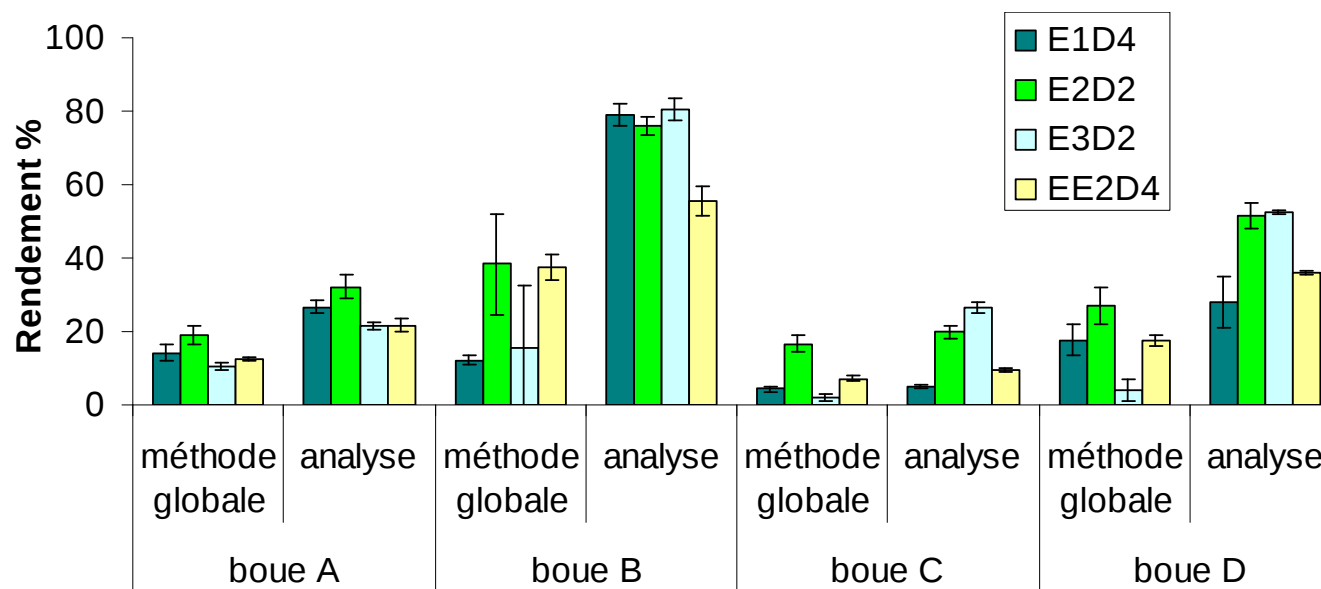
=> En pratique, filtration dans les 24 h

Observation des effets matrice

Evaluation des effets matrice dans 4 échantillons de boue de natures différentes (rendements deutérés) pour l'analyse des hormones

- Rendements de la méthode globale
- Rendements liés à l'analyse

(Gabet-Giraud et al., Anal. Bioanal. Chem. 2010)



➡ Forts effets matrice qui perturbent l'analyse LC-MSMS

➡ Pertes de 20 à 90% du signal des estrogènes dans les extraits de boue

➡ Effet matrice présent dans toutes les boues testées mais très variables en fonction de l'échantillon

Schéma analytique: multiresidue

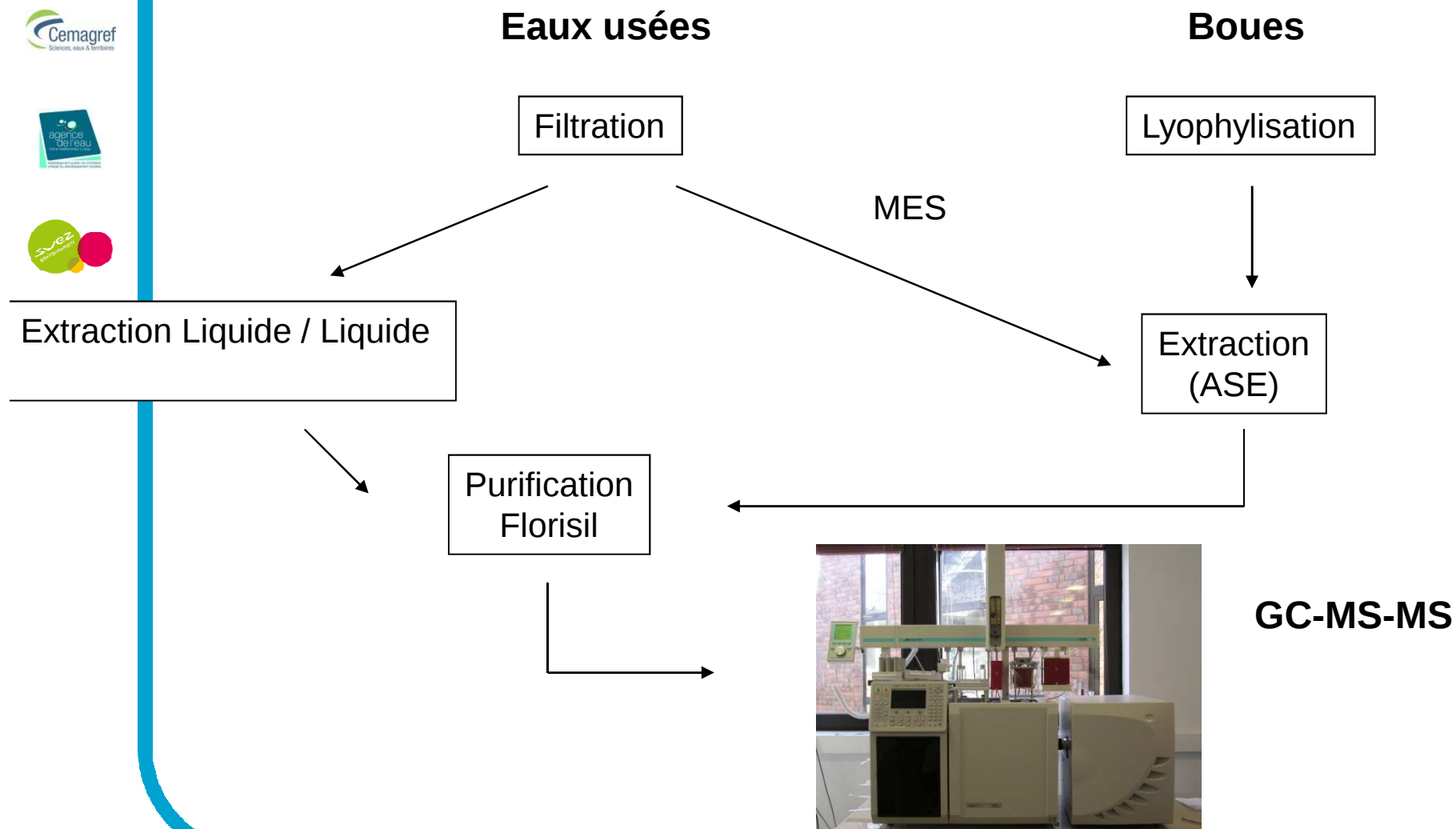


Schéma analytique: Herbicides & antibiotiques

Eaux usées

Boues

Filtration

Lyophilisation

Extraction
SPE Oasis HBL

Extraction
(ASE)

HPLC-MS-MS



1 série analytique CG/SM

- Injection d'extrait chargé (2)
 - Blanc solvant
 - Etalons (6)
 - Blanc d'eau Evian extrait avec étalons internes
 - Extrait d'eau de sortie
 - Extrait d'eau intermédiaire
 - Extrait d'eau d'entrée
 - Extrait d'eau dopée à 50 ng/l
 - QC 50
 - Extraits
 - ...
 - QC50
-
- Changement liner et coupure tête de colonne tous les 20 échantillons maximum

Conclusions

✓ Etude dans la phase particulaire originale mais délicate car difficulté analytique plus grande que dans les eaux (phase dissoute)

✓ Effets de matrice importants sur eaux brutes et boues.
Rendements variables d'un échantillon à l'autre, souvent <60%

⇒ Correction par étalonnage interne

⇒ Dopages systématiques sur chaque site

⇒ Contrôle qualité par site probablement plus important que validation ab initio

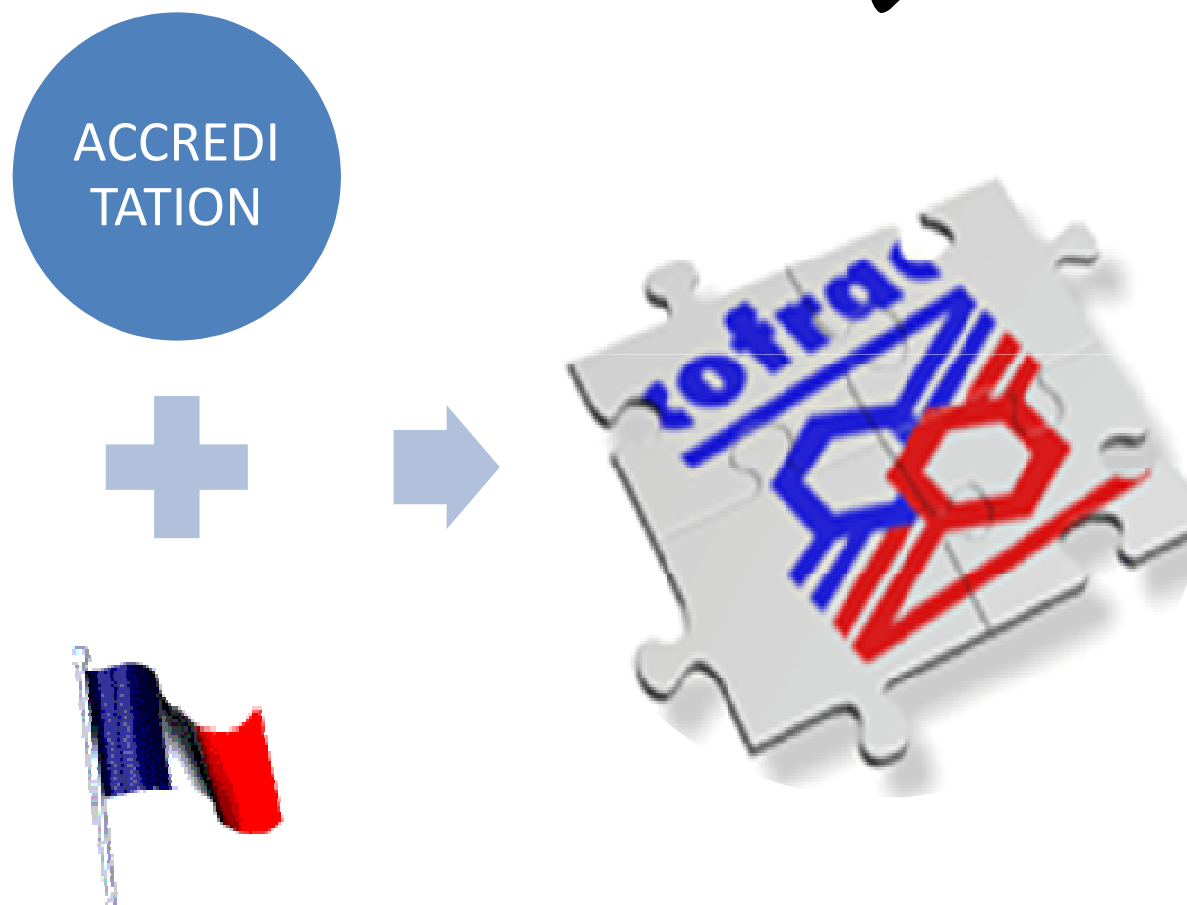
⇒ Problèmes moins importants sur eaux traitées mais effets matrices néanmoins visibles en GC.

ANNEXE 7

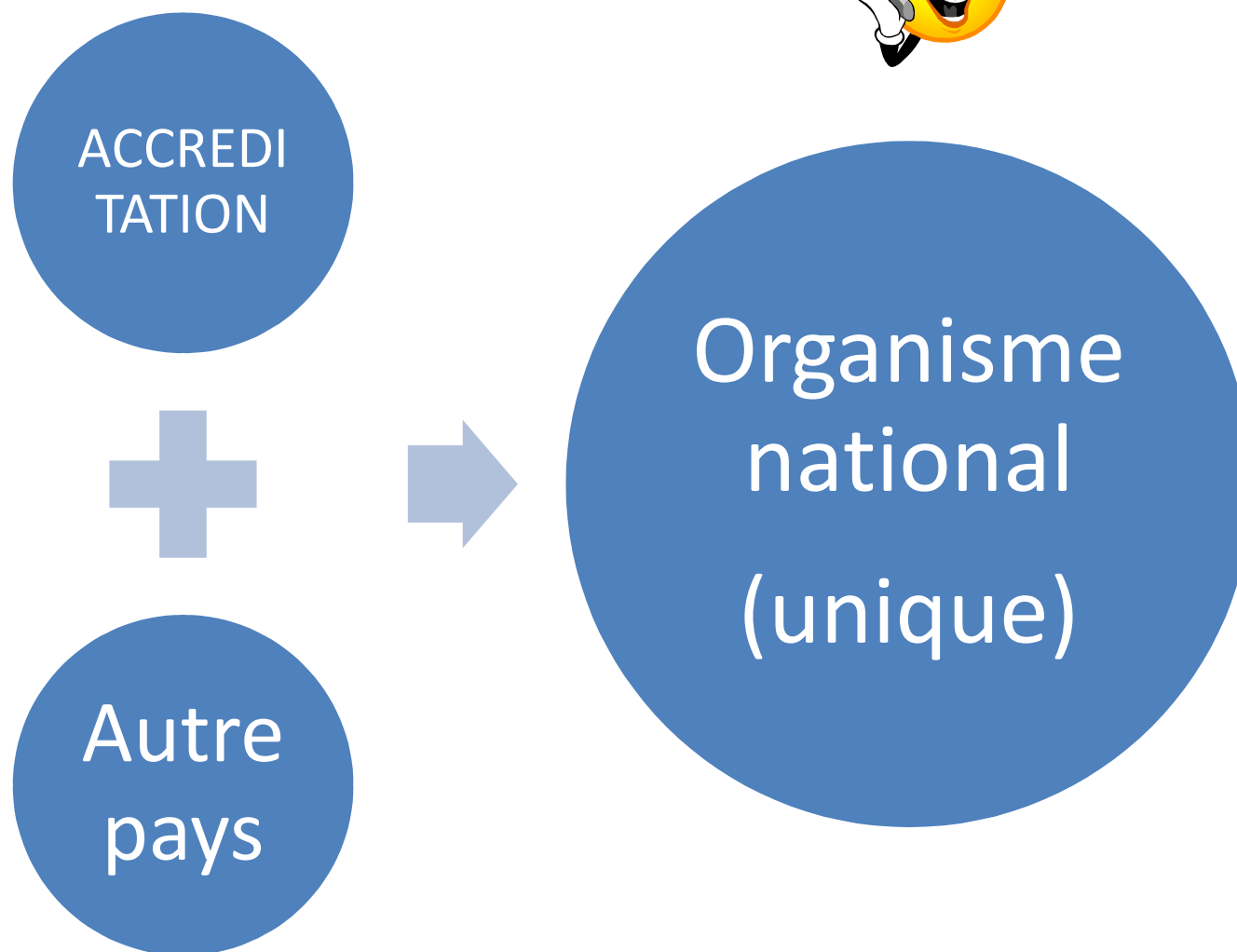
Exploitation des questions au webmaster RSDE

Accréditation et laboratoires étrangers

Un laboratoire accrédité à l'étranger peut-il fournir des résultats dans le cadre de l'opération RSDE ?



Un laboratoire accrédité à l'étranger peut-il fournir des résultats dans le cadre de l'opération RSDE ?



Un laboratoire accrédité à l'étranger peut-il fournir des résultats dans le cadre de l'opération RSDE ?

Équivalence ?

accords
multilatéraux
EA, ILAC, IAF



Un laboratoire accrédité à l'étranger peut-il fournir des résultats dans le cadre de l'opération RSDE ?

Liste des signataires actualisée sur le site du  , pour accéder directement à :

- la liste des organismes délivrant une accréditation équivalente à l'accréditation COFRAC en



- la liste des organismes délivrant une accréditation équivalente à l'accréditation COFRAC dans le



Un laboratoire accrédité à l'étranger peut-il fournir des résultats dans le cadre de l'opération RSDE ?

A vérifier toutefois :

Portée

- Groupes de paramètres
- Couples paramètres/matrices

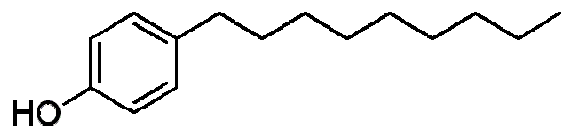
LQ

- Méthode de détermination

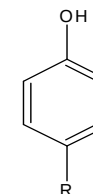
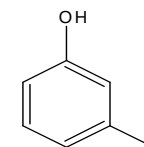
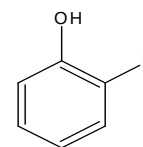
Exploitation des questions au webmaster RSDE

Alkylphénols :
Lesquels rechercher
LQ

Alkylphénols : lesquels rechercher



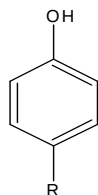
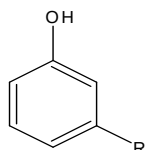
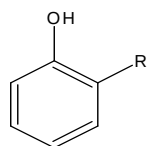
Substance de
laboratoire
104-40-5



Substances
industrielles
25154-52-3

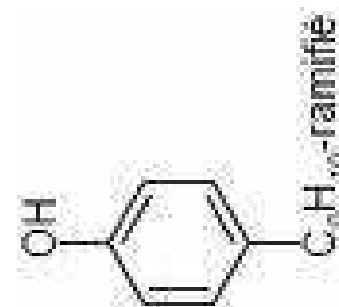


Alkylphénols : lesquels rechercher



Chaine linéaire ?

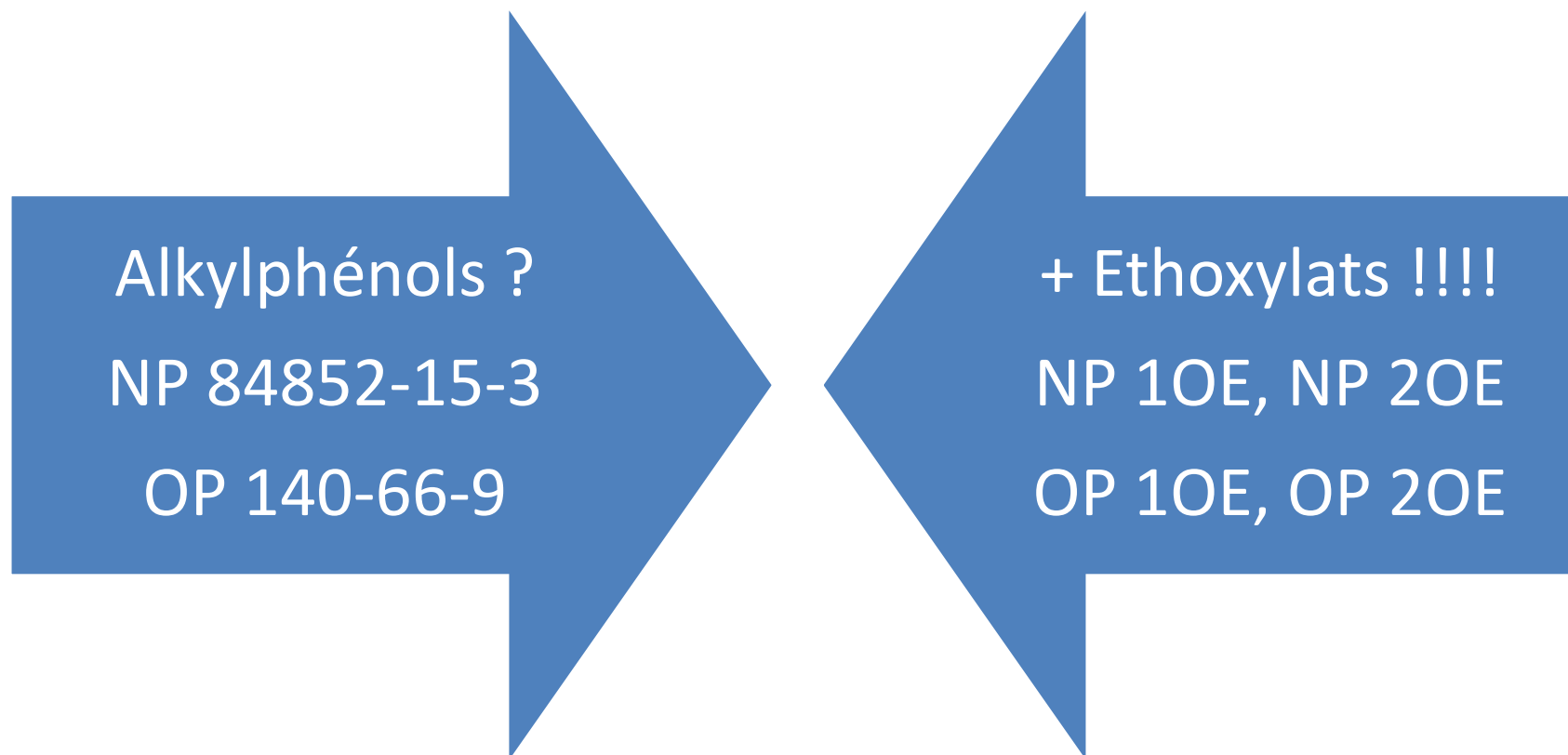
25154-52-3



Chaine ramifiée !

84852-13-3

Alkylphénols : lesquels rechercher



<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/note-information-concernant-les-codes-cas-du-nonylphenol>

Alkylphénols : LQ

- normes ISO 18857 (Eaux non filtrées) :
 - ISO 18857-1 : AKP, LLE/GC/MS, applicable aux eaux résiduaires dans une plage de concentration de 0,1 µg/l à 50 µg/l
 - ISO 18857-2 : AKP + AKPOE, SPE/GC/MS applicable aux eaux de surface contenant de 0,05 à 0,4 µg/L de substances, et jusqu'à 500 mg/L de MES sans modification de protocole.
- Performance sur rejets ? Avis d'un laboratoire (3^{ème} témoignage)

Exploitation des questions au webmaster RSDE

**Limites de quantification et de détection :
textes de référence,
spécificité des eaux de rejets**

LQ

- France : Norme NF T90-210 (2009) :
 - $LQ = [C] / \text{incertitude dans des conditions de fidélité intermédiaire} \leq 60\%$
 - Valeur vérifiée en matrice (2^{ème} Témoignage)
- Ailleurs : convergence en cours, via ISO
 - Appellation LOD « limit of determination » fréquente dans les textes réglementaires étrangers, en particulier pour les méthodes imposées « LOD MRLs »

LD : pourquoi ?

- France : pas de définition normalisée, concentrer l'effort sur la mesure.
- Pourquoi un retour de la LD ?

RSDE-2

– 3 x non détecté = suspension du suivi

???? Non détecté??? $\neq < LQ$

– Nécessité de réintroduire la notion de LD, à définir par chaque laboratoire

LD : quoi ?

- **Série des normes NF ISO 11843 :**
 - Limite de détection : [C] d'analyte minimum qui conduira à la conclusion que le matériau n'est pas un blanc avec une probabilité $(1-\beta)$,
(*NF ISO 11843-1, §11 + annexe A1*)
- **limite de détection** : terme habituellement réservé à la **réponse du détecteur**
 - Méthode complète appliquée à un échantillon : LQ
 - ? LD : non quantifiable avec une incertitude acceptable

LD : comment ?

- ISO 11843-2 :
 - étalonnage linéaire,
 - loi N,
 - écart-type résiduel = k ou $=ax+b$

Étude d'un échantillon à bas niveau vs. blanc

- ISO 11843-3 :
 - sans étalonnage,
 - loi N,
 - écart-type résiduel = k ou $=ax+b$

Étude du blanc

LD : comment ?

- Les valeurs de blanc normalement distribuées
(Pr FD ISO/TS 13530, Guide Sanco, guide EURACHEM)

$$x_{LD} = 3 s_0 + x_{BI}$$

- Estimation de s_0 basée sur ≥ 5 déterminations en double complètes indépendantes de la concentration en analyte dans un blanc de matrice type ou un matériau de faible niveau, sans rejet de résultats nuls ou négatifs.
- Si le blanc est soustrait, $x_{LD} = 3 s_0$

LD : comment ?

rapport signal sur bruit

(Guide SANCO, Pr FD ISO/TS 13530,)

- La limite de détection x_{LD} est définie comme la concentration de l'analyte à un rapport signal/bruit $S/N = 3$ après correction du blanc si possible.

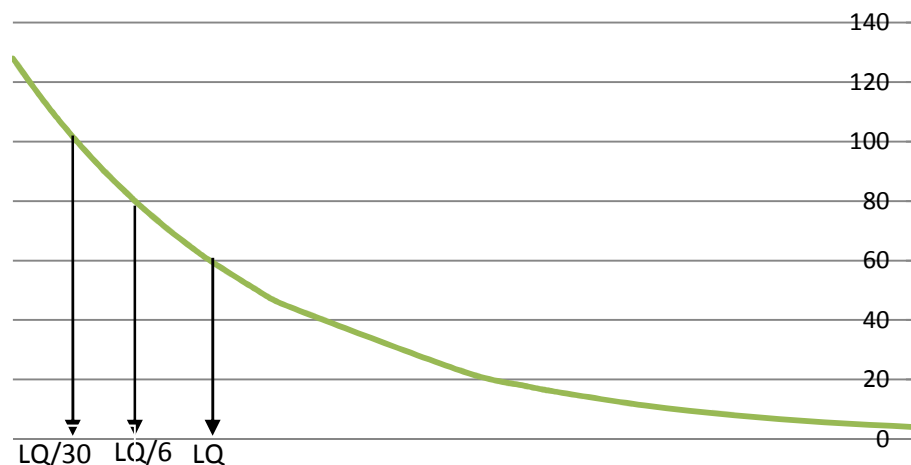
LD : comment ?

- Modèle d'Horvitz :

$$CV_R = 2^{(1-0,5\log[C])}$$

$$Fidélité = 2^{(2-0,5\log[C])}$$

Fidélité % = f([C])



http://www.aquaref.fr/system/files/58049+-+Rapport+LQ_0.pdf

[C]	Fidélité (%)
3 LQ	50
LQ	60
LQ/3	71
LQ/6	79
LQ/15	91
LQ/30	100

LD : combien ?

LD : notion réintroduite pour diminuer le coût de la surveillance initiale



Risque accepté par le laboratoire

Intervention de Bénédicte Lepot

Exploitation des questions au webmaster RSDE

250 mg/L
limite chargée de sens ?

250 mg/L : pourquoi ?

- RSDE-1 : 500 mg/L
- RDSE-2 : 250 mg/L

Un pas dans la bonne direction

Où s'arrêtera-t-on ?

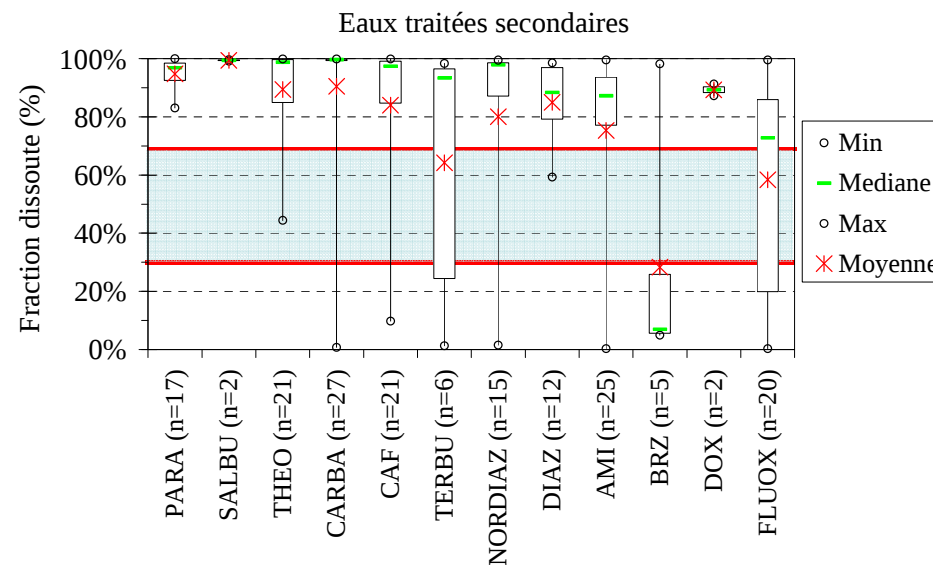
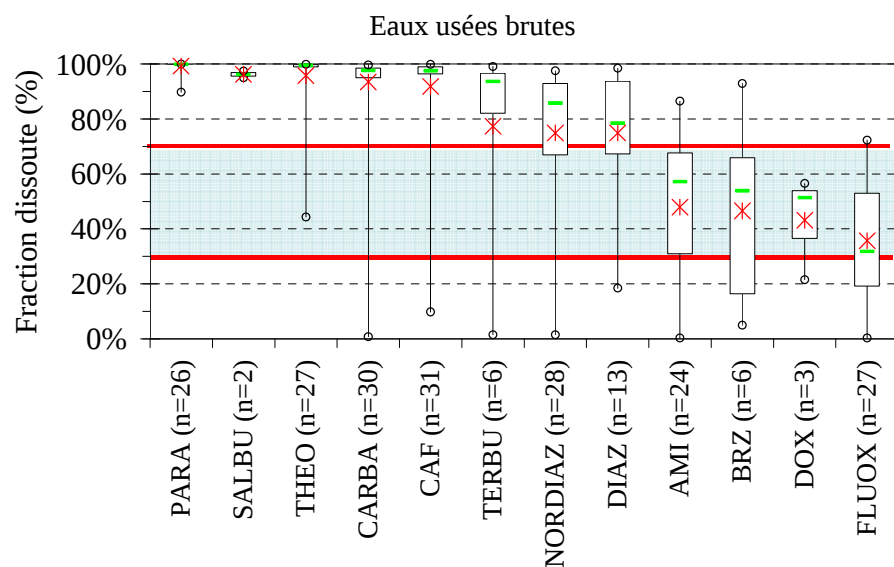
250 mg/L : ?

- Substances apolaires :
 - SCCP : 200 mg/L (ISO/DIS 12010)
 - HAP :
 - ELL : 150 mg/L si extraction répétée 3 x (INERIS)
 - ELS Speedisks : 750 mg/L (IWW)
 - PCBs et pesticides OC : 50 mg/L (ISO 6468)
 - Atrazine et all. : 50 mg/L (ISO 10695)
 - Phtalates : 10 g/L (EPA method 3535)
- MES & COD

Substances polaires

Substances pharmaceutiques – Programme AMPERES (ISM-LPTC/CEMAGREF/CIRCEE)

Oestrogènes : > 87% sous forme dissoute.



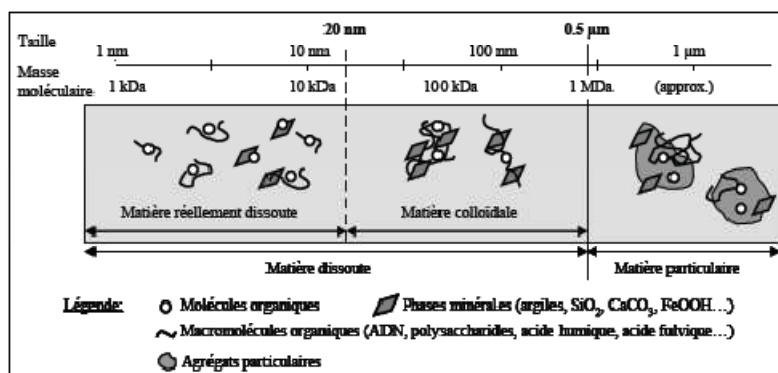
Substances semi-polaires

Autres Substances – Programme AMPERES (ISM-LPTC/CEMAGREF/CIRCEE) in TSM

PARTITION DANS LES EAUX USEES BRUTES et TRAITEES - DONNEES PROJET AMPERES														
			n/a	= Non calculable										
			Partition : concentration dissoute / total (%)											
Composé	Famille	DCE	EAUX RESIDUAIRES BRUTES						EAUX RESIDUAIRES TRAITEES SECONDAIRES					
			Moyenne	RSD (%)	Min	Max	n	Fréquence de calcul	Moyenne	RSD (%)	Min	Max	n	Fréquence de calcul
Triclosan	Biocide, phénol		27%	143%	0%	91%	5	15%	74%		74%	74%	1	3%
DEHP	Phtalates	SP	45%	48%	5%	96%	31	91%	44%	35%	14%	73%	26	87%
Chlorpyrifos	Pesticide organophosphoré	SP	53%	44%	28%	74%	3	9%	n/a				0	0%
tributyl phosphates	Autres		71%	20%	51%	85%	7	21%	70%		70%	70%	1	3%
Benzothiazoles	Autres		78%	9%	63%	89%	19	56%	68%	25%	36%	88%	12	40%
4-tert-butylphénol	Alkylphénols		93%	7%	79%	99%	9	26%	n/a				0	0%
4-NP (Nonylphenols)	Alkylphénols	SP	50%	55%	10%	100%	33	97%	63%	46%	5%	98%	26	87%
4-t-OP (Octylphenols)	Alkylphénols	SP	56%	64%	4%	100%	13	38%	64%	65%	23%	100%	4	13%
4-NP1EO	Alkylphénols		42%	69%	5%	92%	32	94%	71%	32%	13%	98%	26	87%
4-NP2EO	Alkylphénols		38%	84%	2%	97%	30	88%	72%	35%	15%	99%	25	83%
acides alkylphenol-polyethoxy-phenoxyacétiques	Alkylphénols		60%	51%	2%	99%	19	56%	92%	12%	61%	100%	24	80%

Partition :

- facteurs d'influence :
 - Spécifiques des milieux : MES, COD,



Autres facteurs d'influence (biblio) : pH, force ionique, salinité, pKa (logD)

à paraître : Rapport AQUAREF 2010 sur l'applicabilité des méthodes d'analyse aux eaux chargées

MES :

- une limite encore incomplètement explorée
- d'autres facteurs d'influence
- une philosophie en cours de construction
 - 1^{er} témoignage

ANNEXE 8

Prise en compte des MES et méthodes compatibles

B LEPOT (INERIS)

Contexte



- Circulaire MC0803 du 5 janvier 2009 « 2ème phase RSDE » - ICPE
- Annexes
 - Annexe 1 : Secteur (sous secteur) concerné avec liste de substances ≠ secteur à un autre
 - Annexe 5 : Elaboration prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses en vue d'harmoniser et de fiabiliser les opérations de mesures

Liste des substances

33 substances de la DCE modifié par la directive fille 17/06/2008

Dangereuses prioritaires

Anthracène
 Diphényléthers bromés
 Cadmium
 Chloroalcanes C10-13
Endosulfan
 Hexachlorobenzène
 Hexachlorobutadiène
 Hexachlorocyclohexane
 Mercure
 Nonylphénols
 Pentachlorobenzène
 HAP
 Composés du Tributyl étain

Prioritaires

Alachlor
 Atrazine
 Benzène
 Chlorfenvinphos
 Chlorpyrifos
 1,2-Dichloroéthane
 Dichlorométhane
 DEHP
 Diuron
 Fluoranthène
 Isoproturon

Plomb
Naphtalène
Nickel
Octylphénols
Pentachlorophénol
Simazine,
Trichlorométhane
Trichlorobenzènes
Trifluraline

99 Substances du décret du 30/06/2005 modifié

Pertinentes

Chlorobenzène
 Chloroprène
 3-chloroprène
 1,2-Dichlorobenzène
 1,1-dichloroéthane
 Ethylbenzène
 Toluène
 1,1,1-Trichloroéthane
 Chlorure de vinyle
 Xylènes

8 Substances de la liste I « directive substances dangereuses » (76/464/EEC)

DDT et métabolites
 Aldrine
 Dieldrine
 Endrine
 Isodrine
 Tétrachlorure de carbone
 Perchloroéthylène (PER)
 Trichloroéthylène (TRI)

17 janvier 2011

Journée d'échanges laboratoires
 « analyse des rejets canalisés » - B. Lepot

Substances : propriétés physico-chimiques

- Multiples substances (106)
- Ayant des propriétés intrinsèques différentes :
 - Hydrophobie
 - Hydrophilie
 - Volatilité



**Prescriptions
particulières**

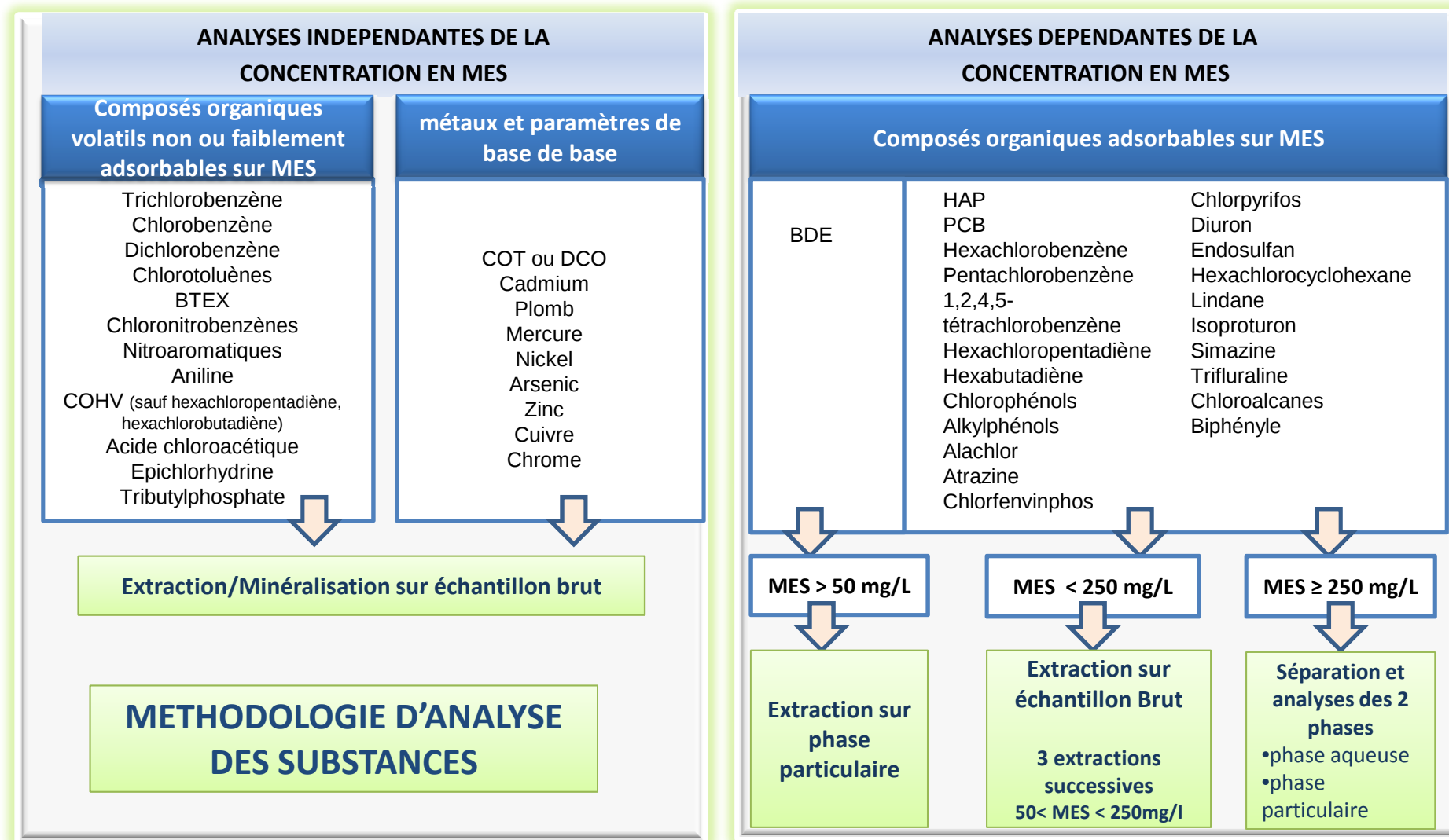
Méthodologie Analyse des substances

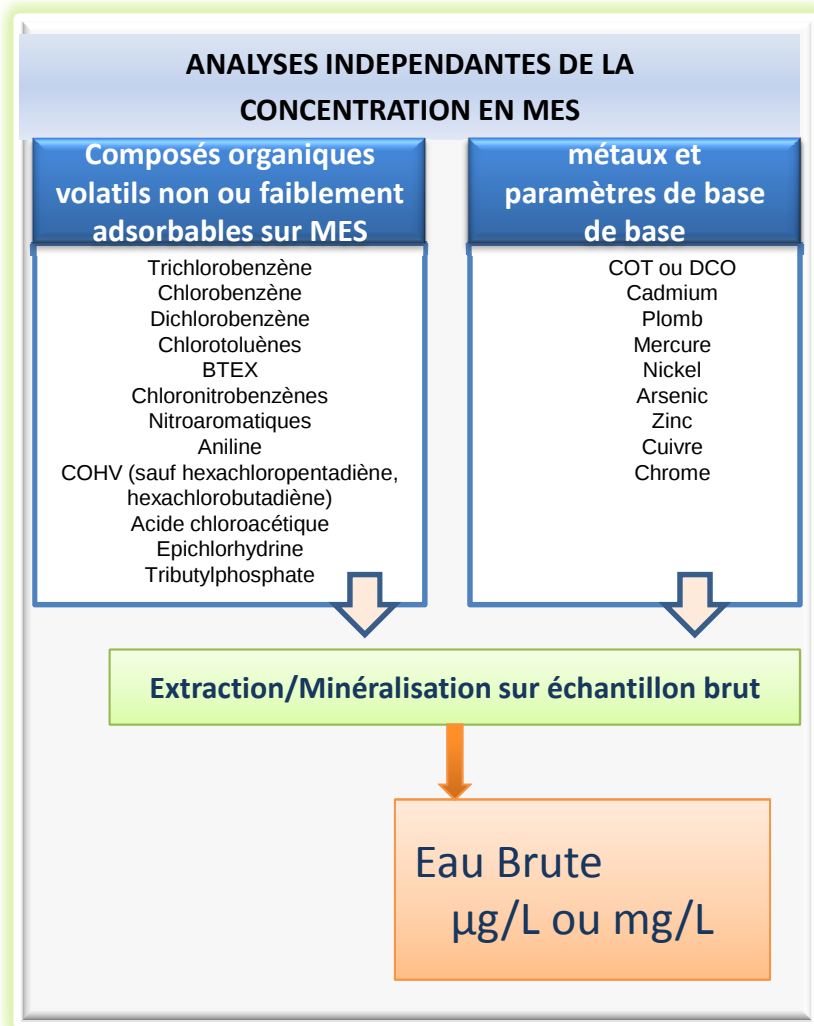
Format de Restitution

**CIRCULAIRE MC0803 DU
5 JANVIER 2009 « 2ÈME PHASE RSDE »**

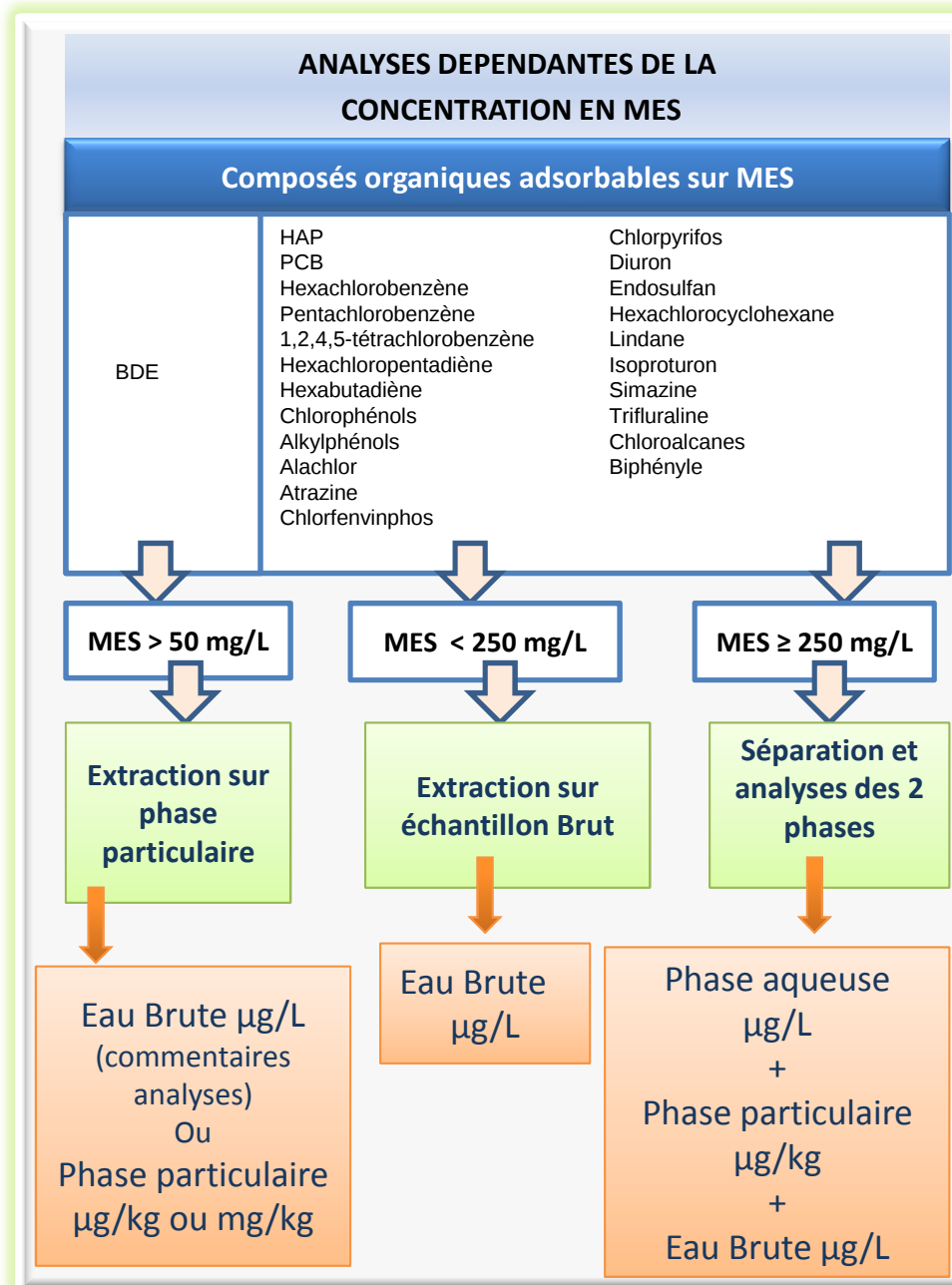
17 janvier 2011

Journée d'échanges laboratoires
« analyse des rejets canalisés » - B. Lepot





FORMAT DE RESTITUTION

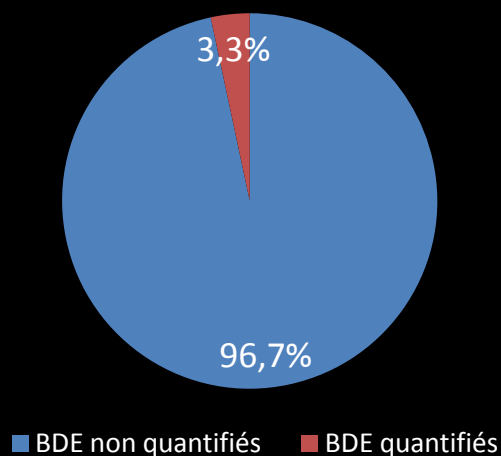


Zoom BDE

Jeux de données (12/01/2011)

- 478 données
- 28 établissements
- 12 secteurs d'activité ou sous-secteurs d'activité sur 39

Occurrence des BDE quantifiés



Industrie de la chimie
Industrie du travail mécanique des métaux
 Sidérurgie
 Industrie agro-alimentaire (produits d'origine végétale) hors activité vinicole
Abattoirs
Blanchisseries
 Industrie agro-alimentaire (produits d'origine animale)
 Industrie du traitements, revêtement de surface
 Fusion du verre
 Industrie pharmaceutique
 Regroupement, prétraitement ou traitement des déchets dangereux
 Autres activités

Rejet MES > 50 mg/l	16 résultats quantifiés en BDE	6 établissements
Rejet MES > 250 mg/l	5 résultats quantifiés en BDE	3 établissements

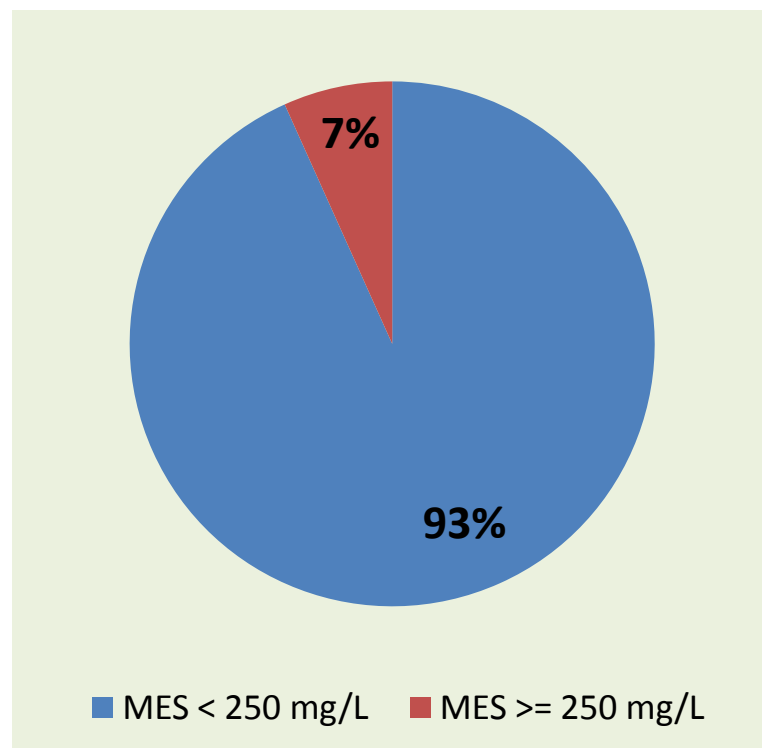
• Les paramètres les plus souvent quantifiés :

- BDE 209 (9 fois)
- BDE 100 (1 fois)
- BDE 99 (4 fois)
- BDE 47 (2 fois)

Occurrence des rejets chargés en MES

Extraction de la base de données
(08/12/2010)

Occurrence des rejets : Paramètre MES



Jeux de données (08/12/2010)

- 1356 prélèvements
- 272 établissements
- 35 secteurs d'activité ou sous-secteurs d'activité sur 39

1^{ère} phase RSDE (2003-2007)

Rejet dont $50 < \text{MES} \leq 500 \text{ mg/L}$	27%
Rejet dont $\text{MES} \geq 500 \text{ mg/L}$	7%

Secteur ou sous secteur concerné



39 secteurs ou sous secteurs
impliqués
(circulaire 5 janvier 2009)

35 secteurs ou sous
secteurs en base
(08/12/10)

Sites de mélanges et
de conditionnement
de produits pétroliers
Cristalleries
Fabrication de
peintures
Industrie du bois

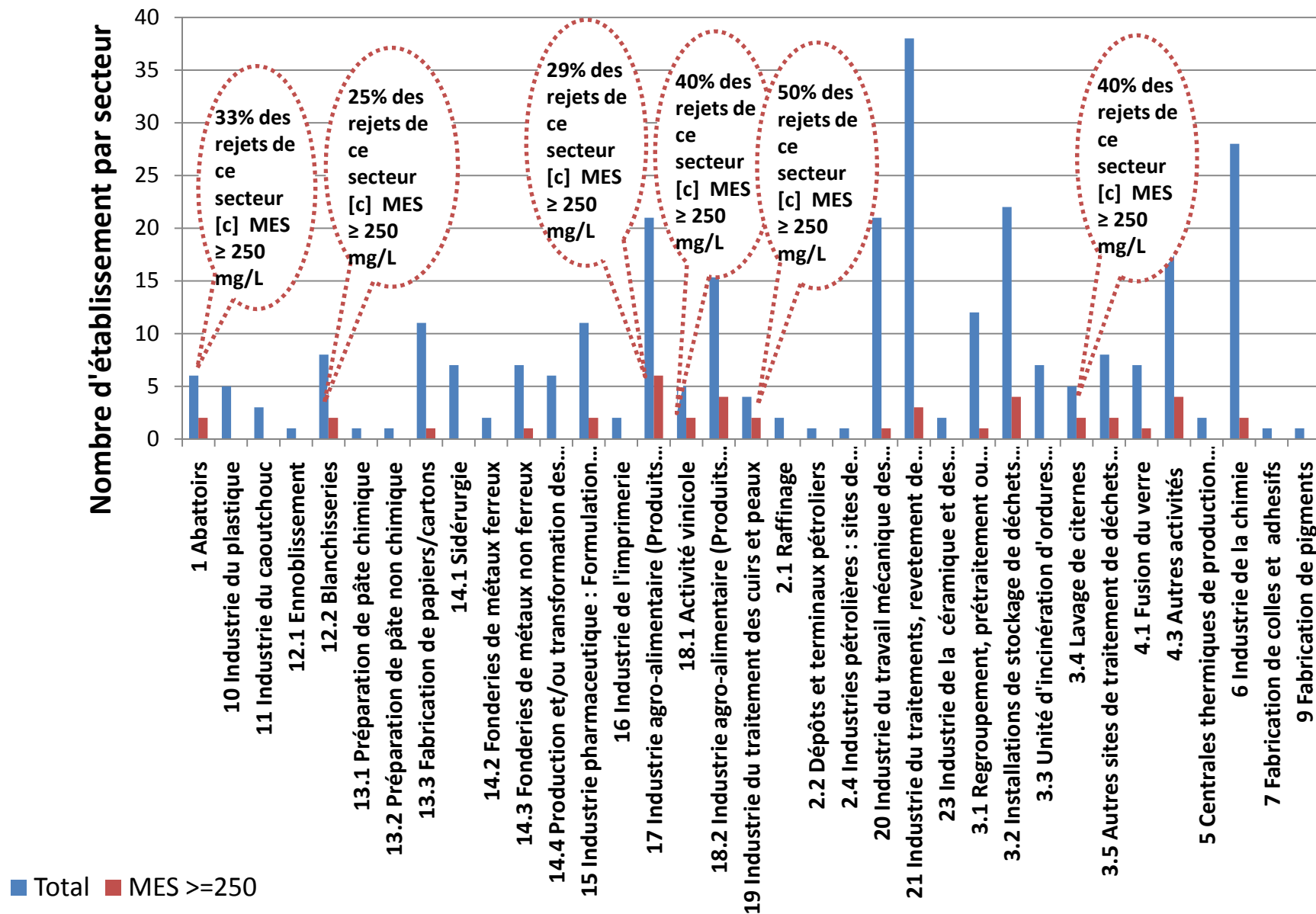
Industrie du plastique
Industrie du caoutchouc
Ennoblement
Préparation de pâte chimique
Sidérurgie
Fonderies de métaux ferreux
Production et/ou transformation des
métaux non ferreux
Industrie de l'imprimerie
Raffinage
Industrie de la céramique et des
matériaux réfractaires
Unité d'incinération d'ordures
ménagères
Centrales thermiques de production
d'électricité
Fabrication de pigments
Dépôts et terminaux pétroliers
Fabrication de colles et adhésifs
Préparation de pâte non chimique
Sites de synthèses ou de
transformation de produits pétroliers

Abattoirs
Blanchisseries
Fabrication de
papiers/cartons
Fonderies de métaux non
ferreux
Industrie
pharmaceutique
Industrie agro-
alimentaire (Produits
d'origine animale)
Activité vinicole
Industrie agro-
alimentaire (Produits
d'origine végétale) hors
activité vinicole

Industrie du traitement des
cuirs et peaux
Industrie du travail
mécanique des métaux
Industrie du traitement,
revêtement de surface
Regroupement,
prétraitement ou traitement
des déchets dangereux
Installations de stockage de
déchets non dangereux
Lavage de citernes
Autres sites de traitement
de déchets non dangereux
Fusion du verre
Autres activités
Industrie de la chimie

18 secteurs ou sous secteurs
rejets ≥ 250 mg/l

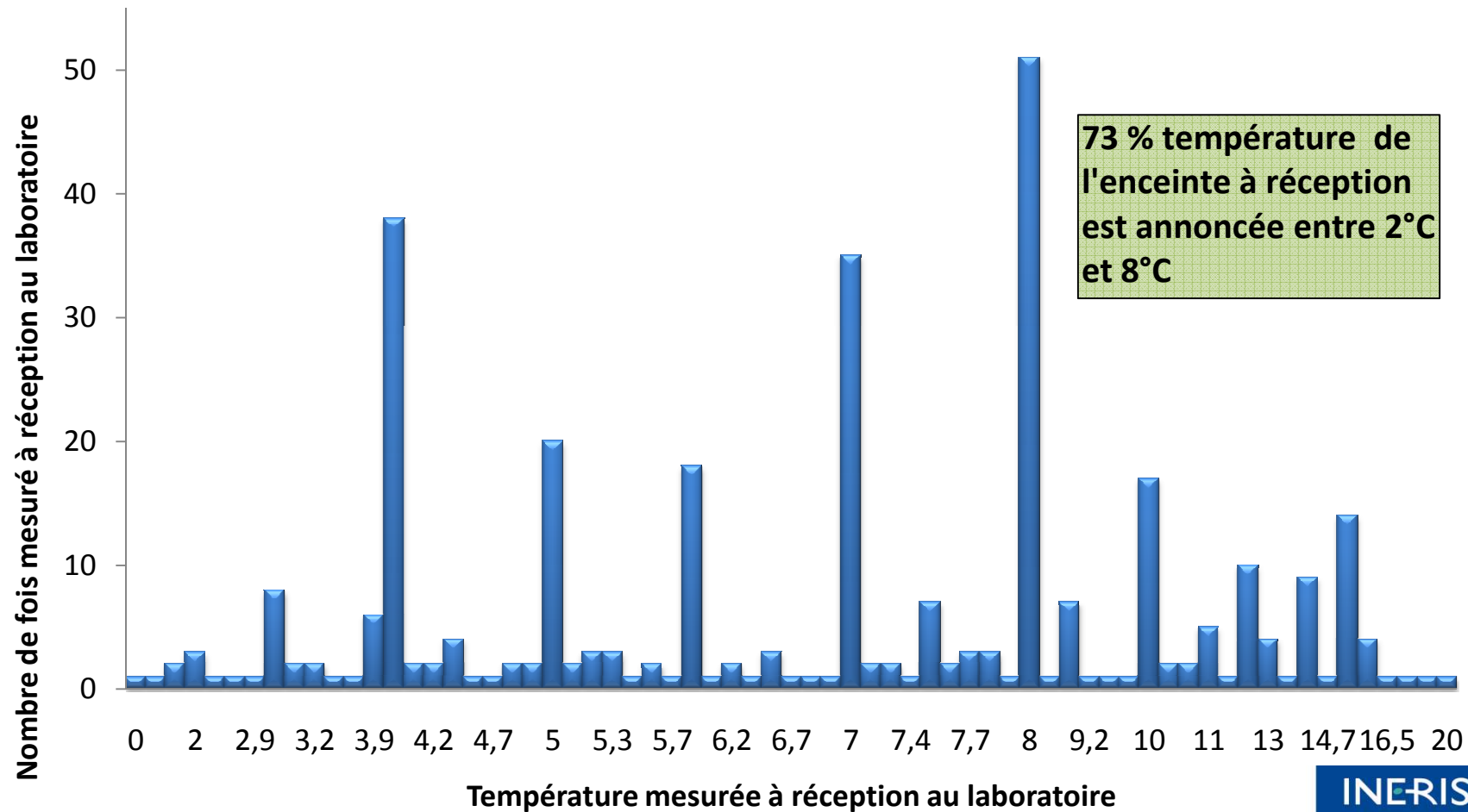
Nombre d'établissement par secteur



Merci de votre attention

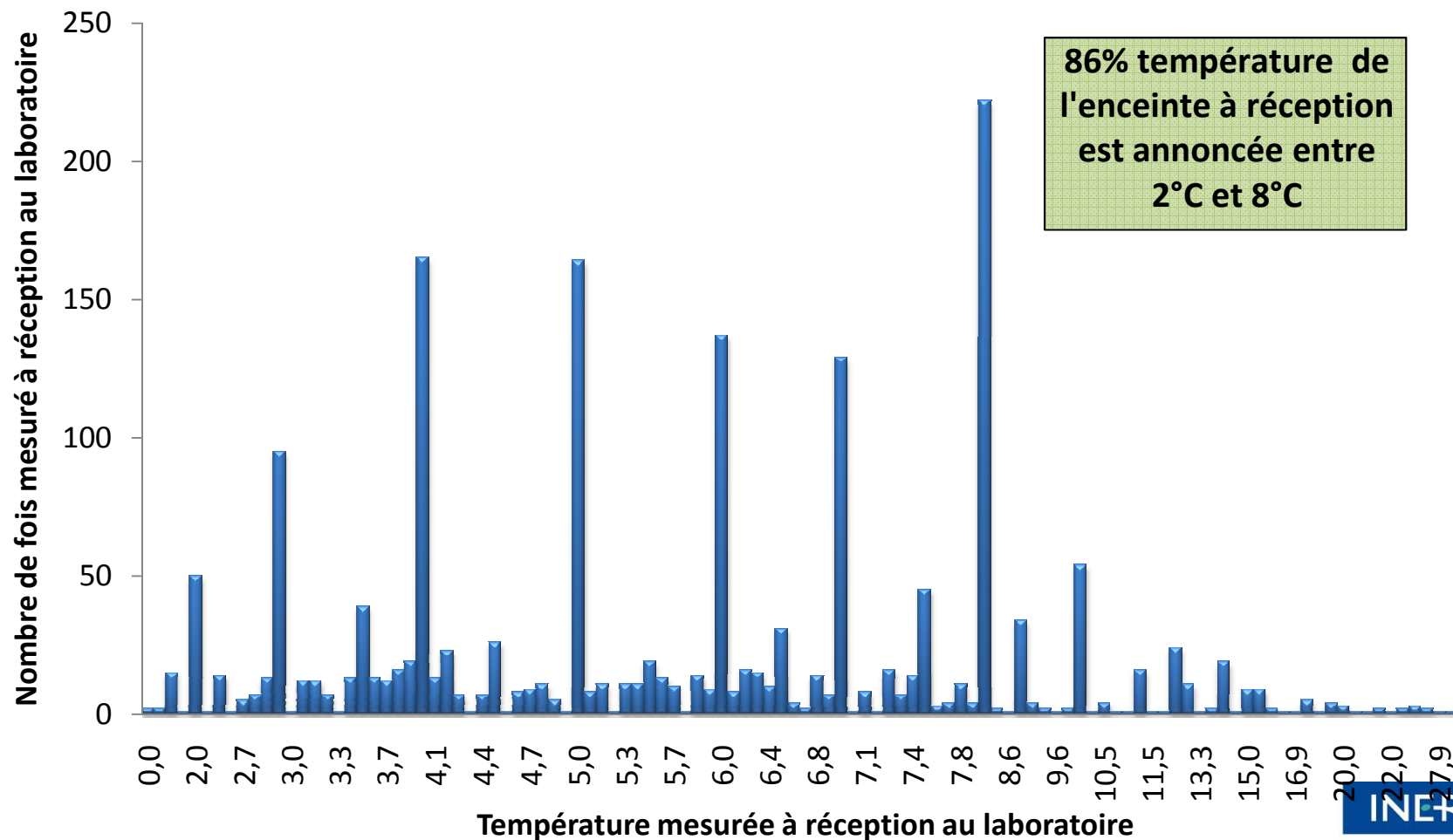
Température à réception du laboratoire

Prélèvement ponctuel (extraction du 10/01/2011)



Température à réception du laboratoire

Prélèvement automatique asservi au débit ou au temps (extraction du 10/01/2011)



ANNEXE 9

Les MES : On en fait quoi?



Le laboratoire de Rouen

- ✧ Filiale du groupe Air Liquide.
- ✧ 110 personnes à Rouen.
- ✧ Accrédité Cofrac pour les prélèvements composites 24 heures.
- ✧ Accrédité en portée flexible pour l'activité micropolluants organiques dans les eaux.

Définition

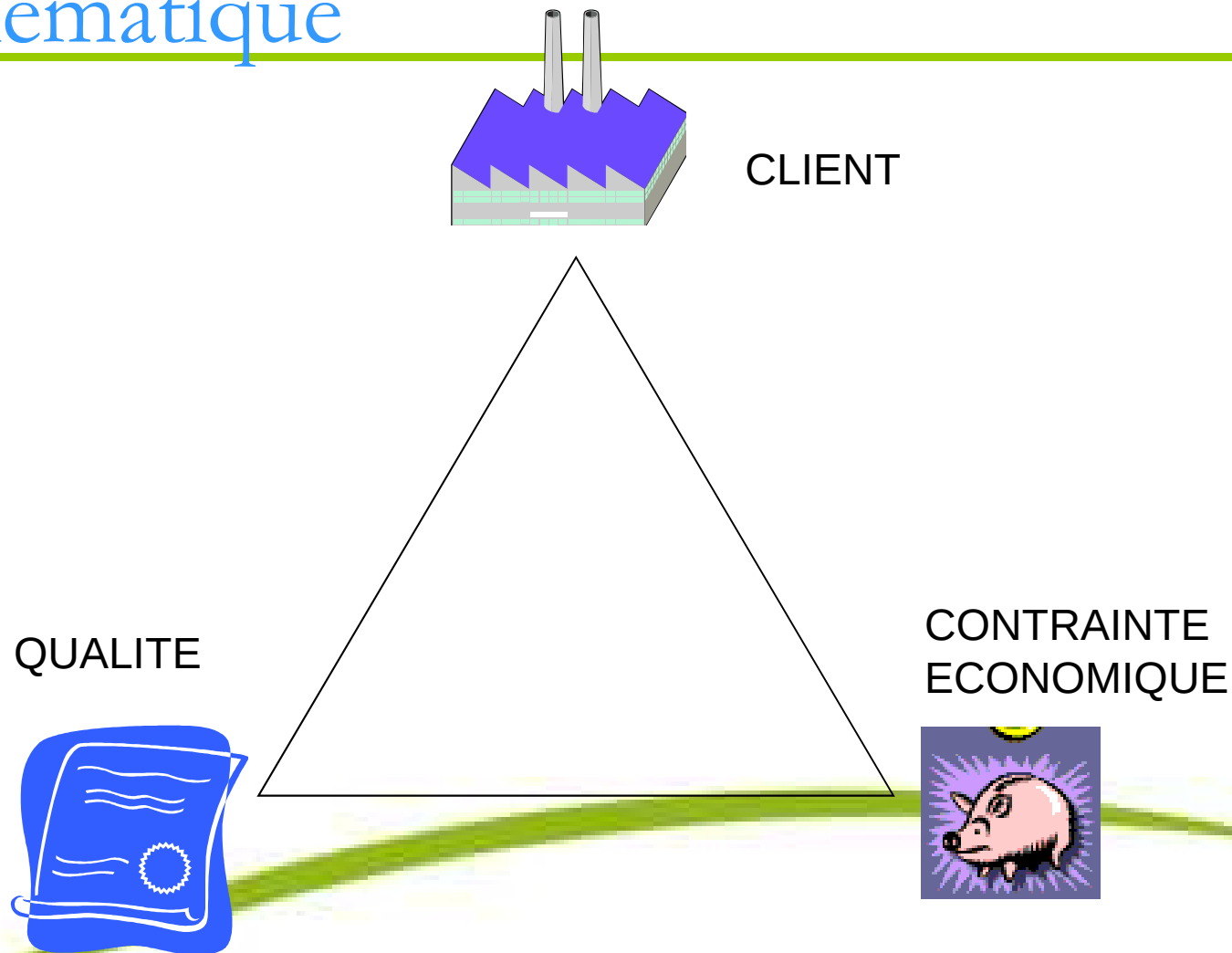
- ✧ Matières éliminées par filtration ou centrifugation, dans des conditions définies

Dosage des matières en suspension

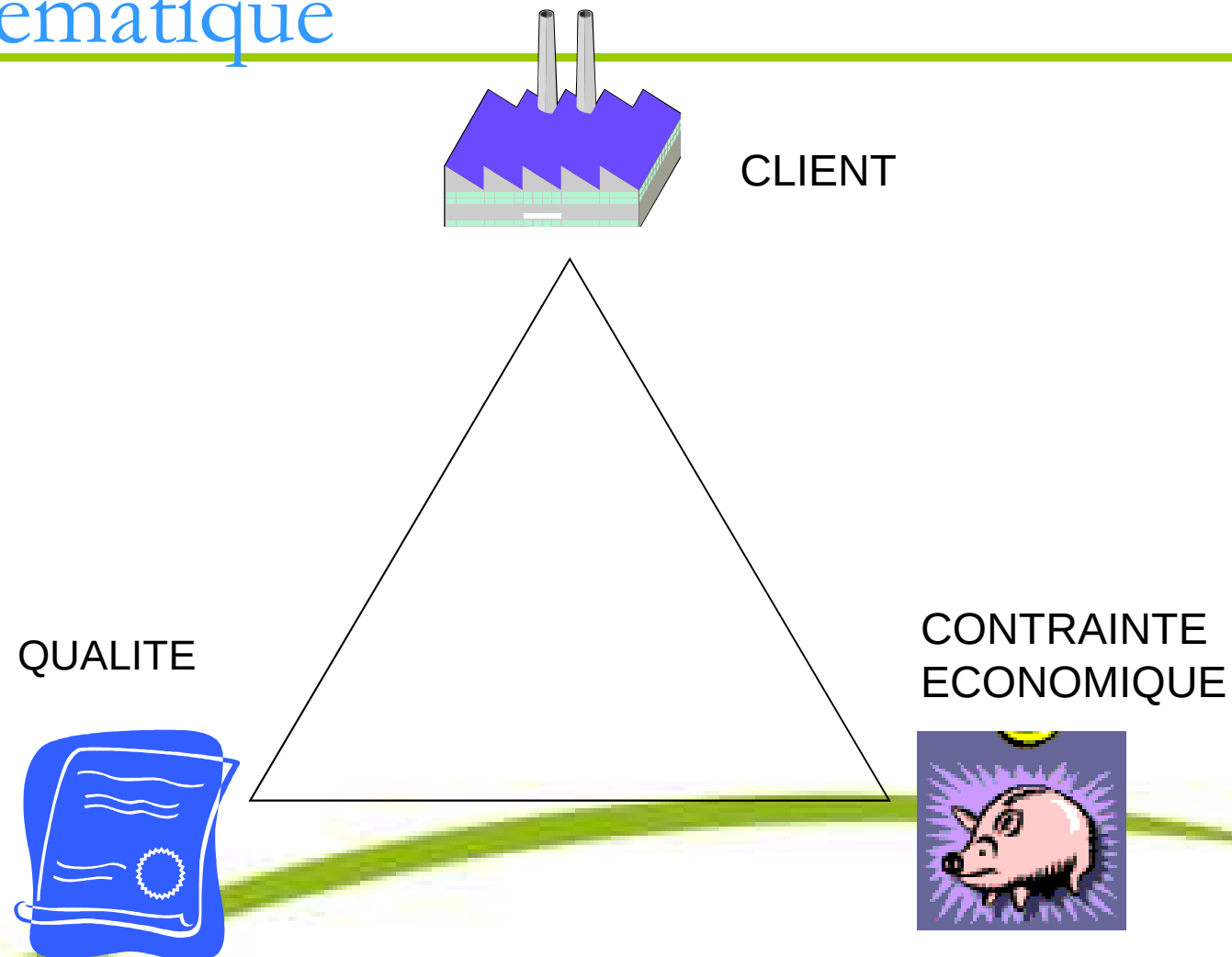
✧ 2 Normes :

- ✧ NF EN 872 : Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre (utilisé dans 85 % des labos)
- ✧ NF T 90-105-2 : Méthode par centrifugation

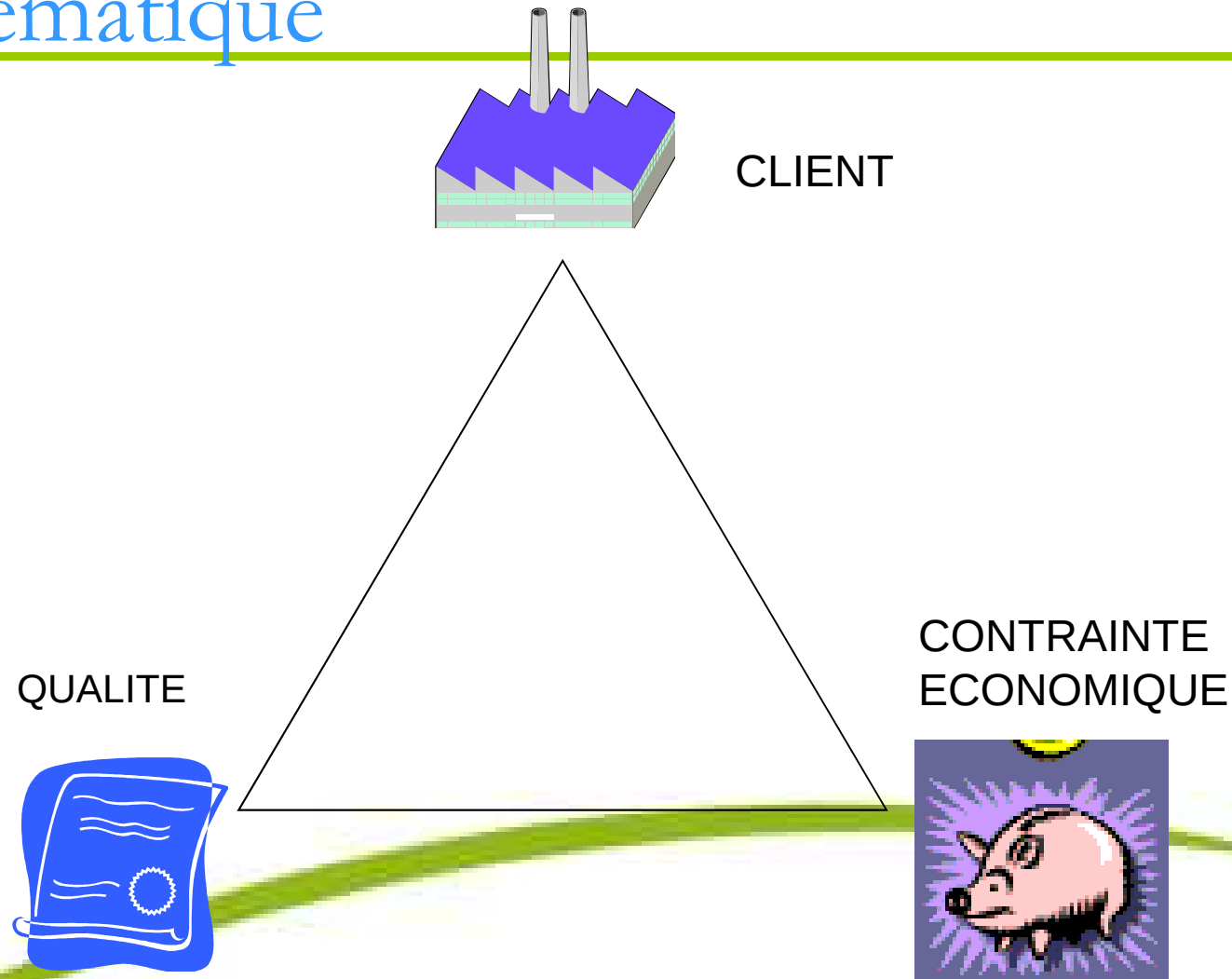
Problématique



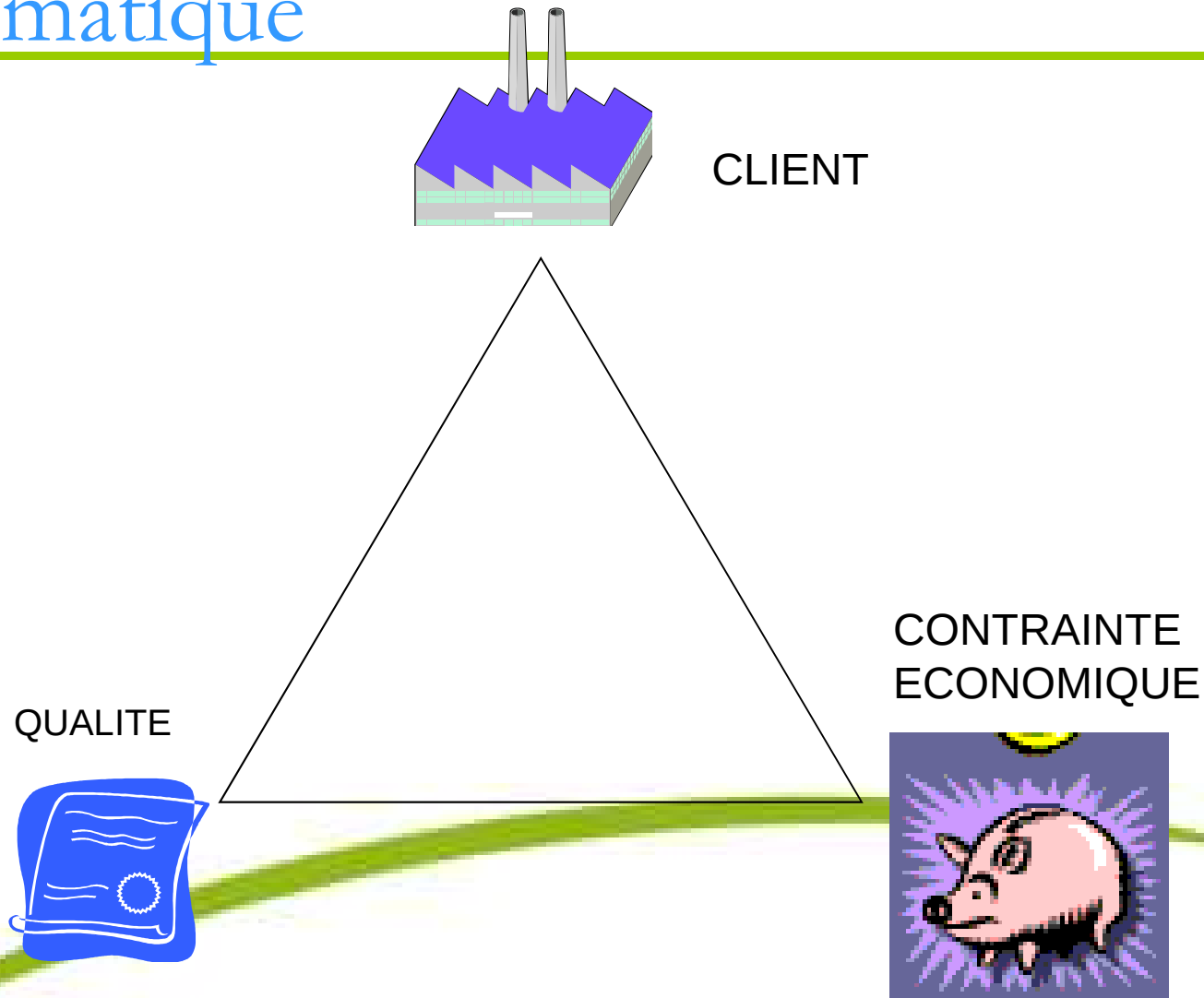
Problématique



Problématique



Problématique



Solutions

- ✧ Filtration de l'échantillon et analyse du dissous
 - ✧ Techniques SPE principalement
 - ✧ Injection directe
- ✧ Analyse du brut
 - ✧ Extraction liq/liq
- ✧ Filtration de l'échantillon et analyse du dissous ET du particulaire

Type de MES

- ✧ Eau naturelle : Principalement d'origine minérale et végétale
 - Comparable à un sédiment

- ✧ Eau résiduaire : Très variable suivant le type d'industrie
 - Matières plastiques, fibres textiles, résidu agroalimentaire, copeaux métalliques...

RSDE

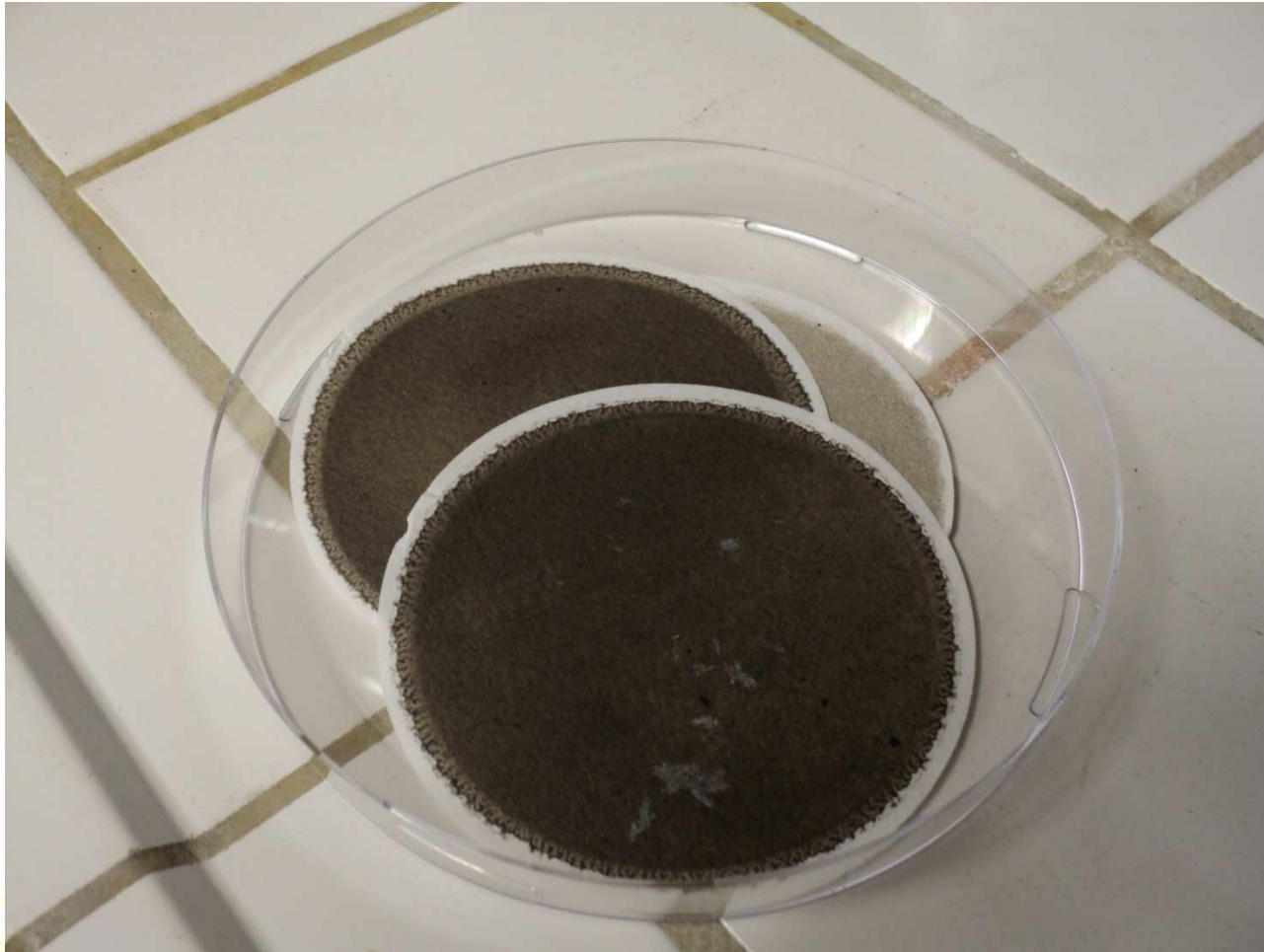
- ✧ MES > 50 mg/L
 - ✧ Analyse des PBDE sur MES

- ✧ MES > 250 mg/L
 - ✧ Nécessité de séparer les MES pour réaliser l'analyse des paramètres non volatils sur la phase dissoute et sur la phase particulaire.

Contraintes

- ✧ Indispensable d'utiliser la même méthode et les mêmes filtres que ceux utilisés pour la détermination du taux de MES.
- ✧ Avoir des blancs de filtration corrects

Type de MES



21 octobre 2010

Les MES : On en fait quoi?

13

Type de MES



Quelques statistiques du LR

- ✧ Sur environ 1 000 échantillons...
 - ✧ 16 % des échantillons : $50 < \text{MES} < 250$
 - ✧ dont 7 % sur lesquels les PBDE sont analysés
 - ✧ 5 % des échantillons $\text{MES} > 250$

Essais réalisés

- ✧ Sur les HAP
- ✧ Sur les organoétains
- ✧ Sur les chlorophénols

Principe

- ✧ Pour les HAP et les organoétains
 - ✧ Dopage d'eau propre par un sédiment certifié
 - ✧ Conservation de l'échantillon brut pendant 4 jours
 - ✧ Analyse sur brut, dissous et particulaire

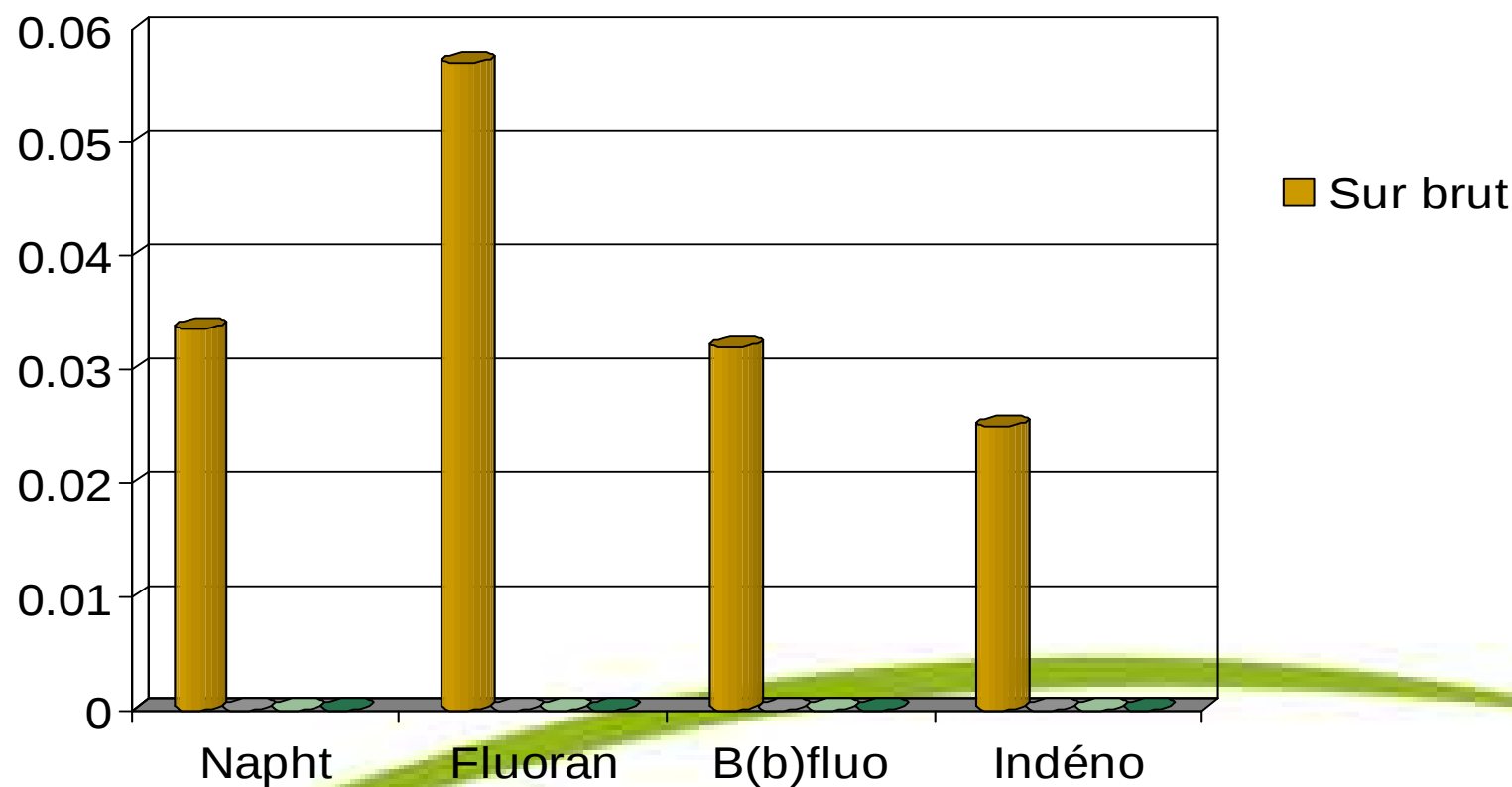
Principe

✧ Pour les chlorophénols

- ✧ Dopage d'eau propre par un sédiment dépourvu de chlorophénols et ajout d'une solution synthétique de chlorophénols
- ✧ Conservation de l'échantillon brut pendant 4 jours
- ✧ Analyse sur brut, dissous et particulaire

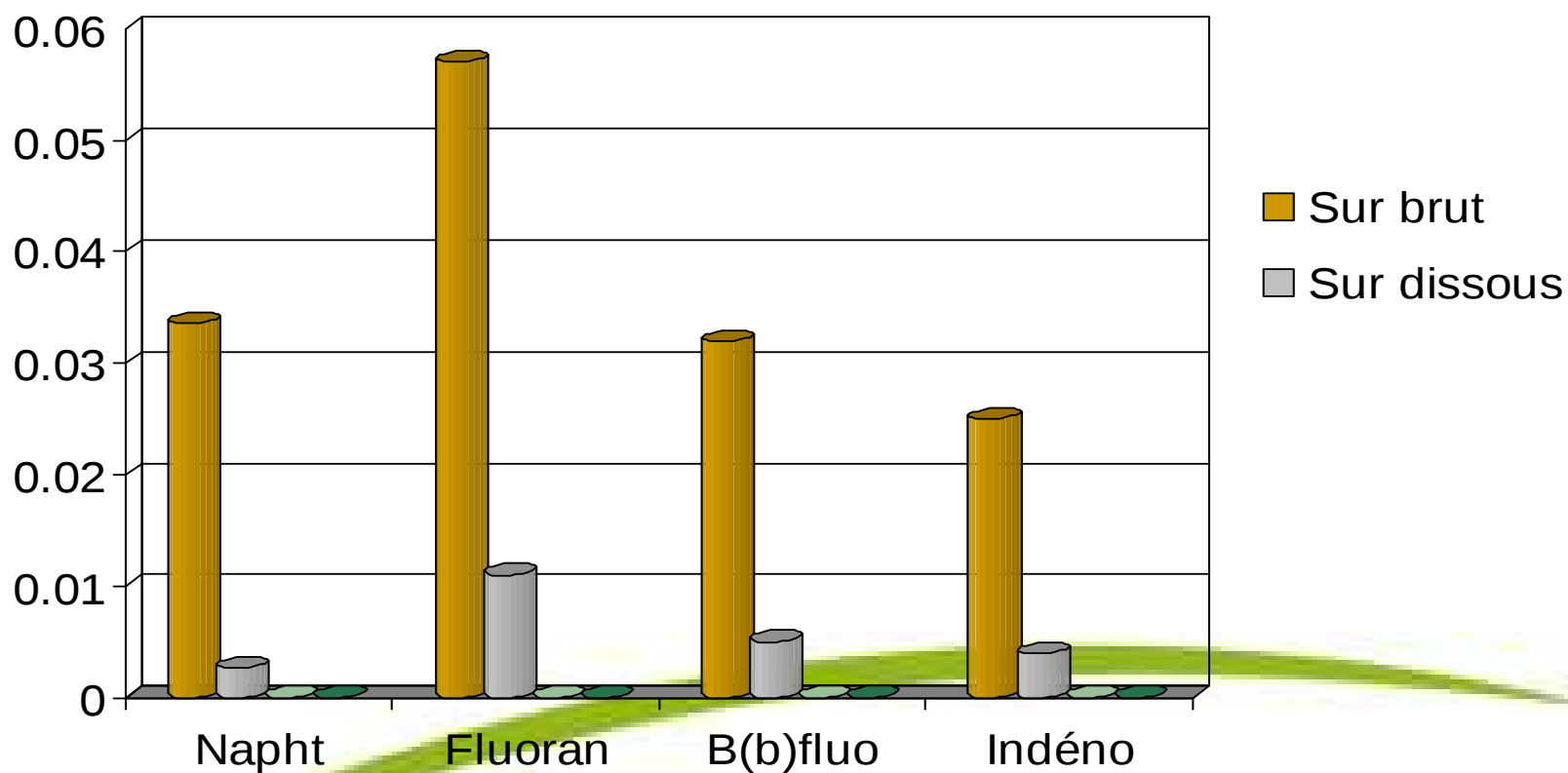
Echantillon synthétique

✧ HAP (MES : 300 mg/L)



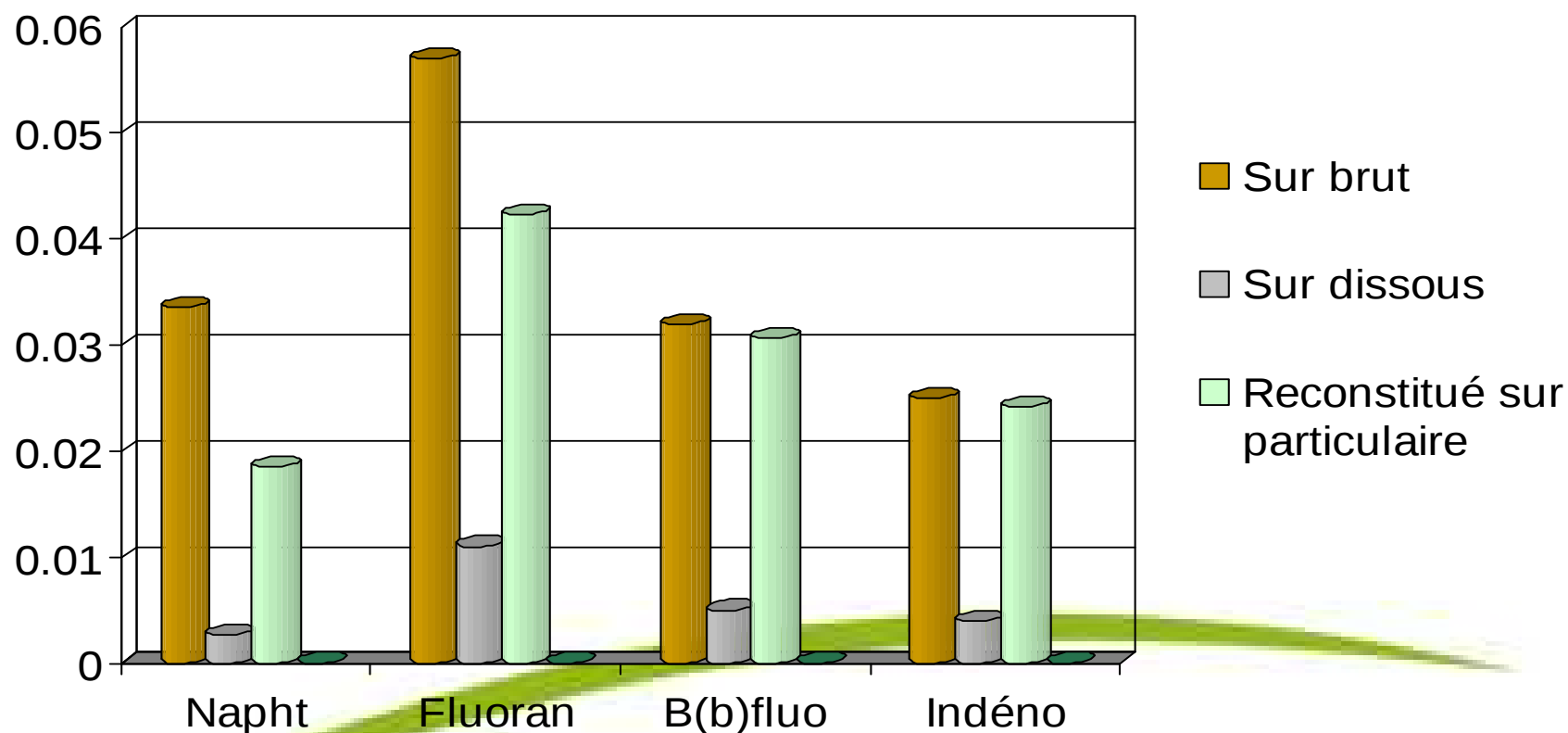
Echantillon synthétique

✧ HAP (MES : 300 mg/L)



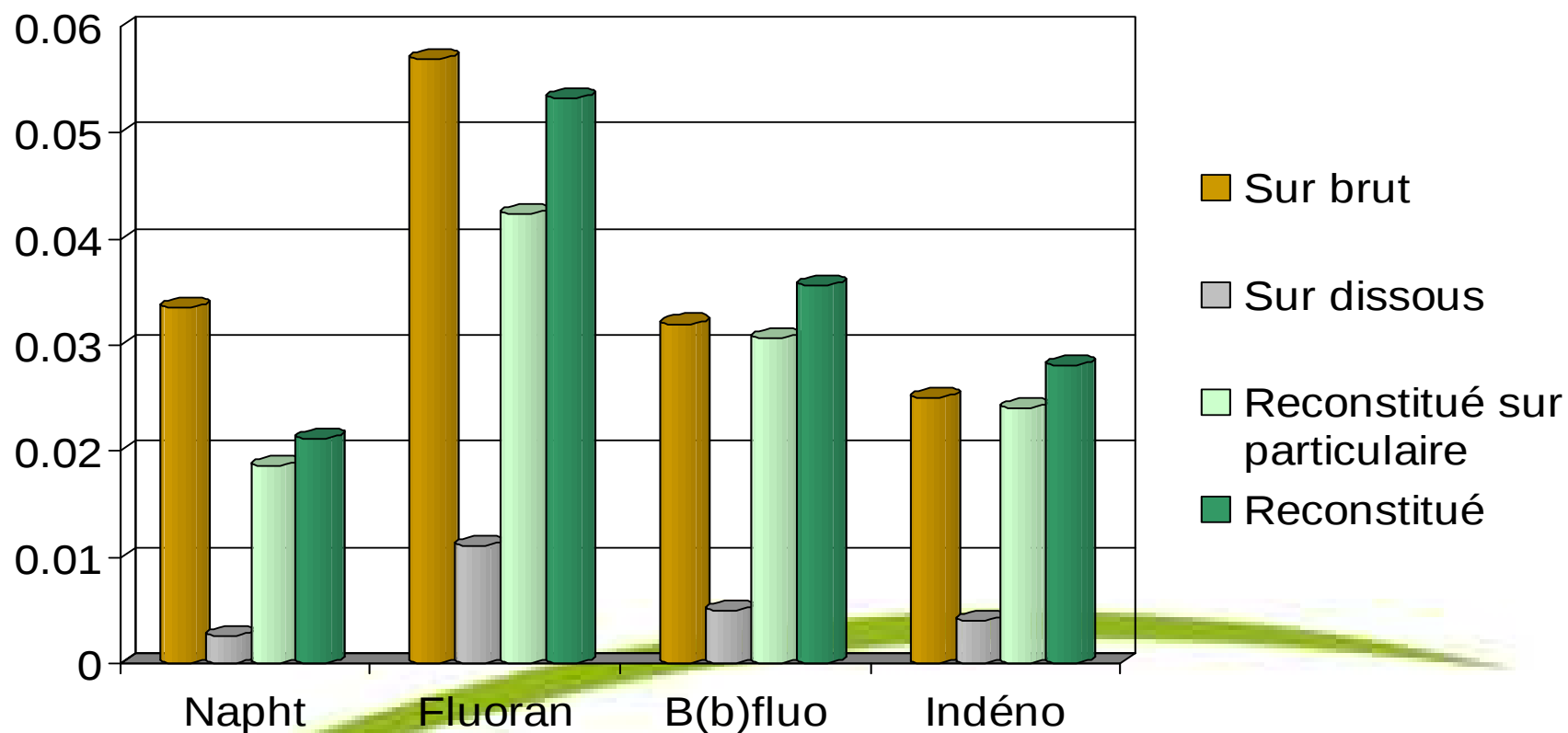
Echantillon synthétique

✧ HAP (MES : 300 mg/L)



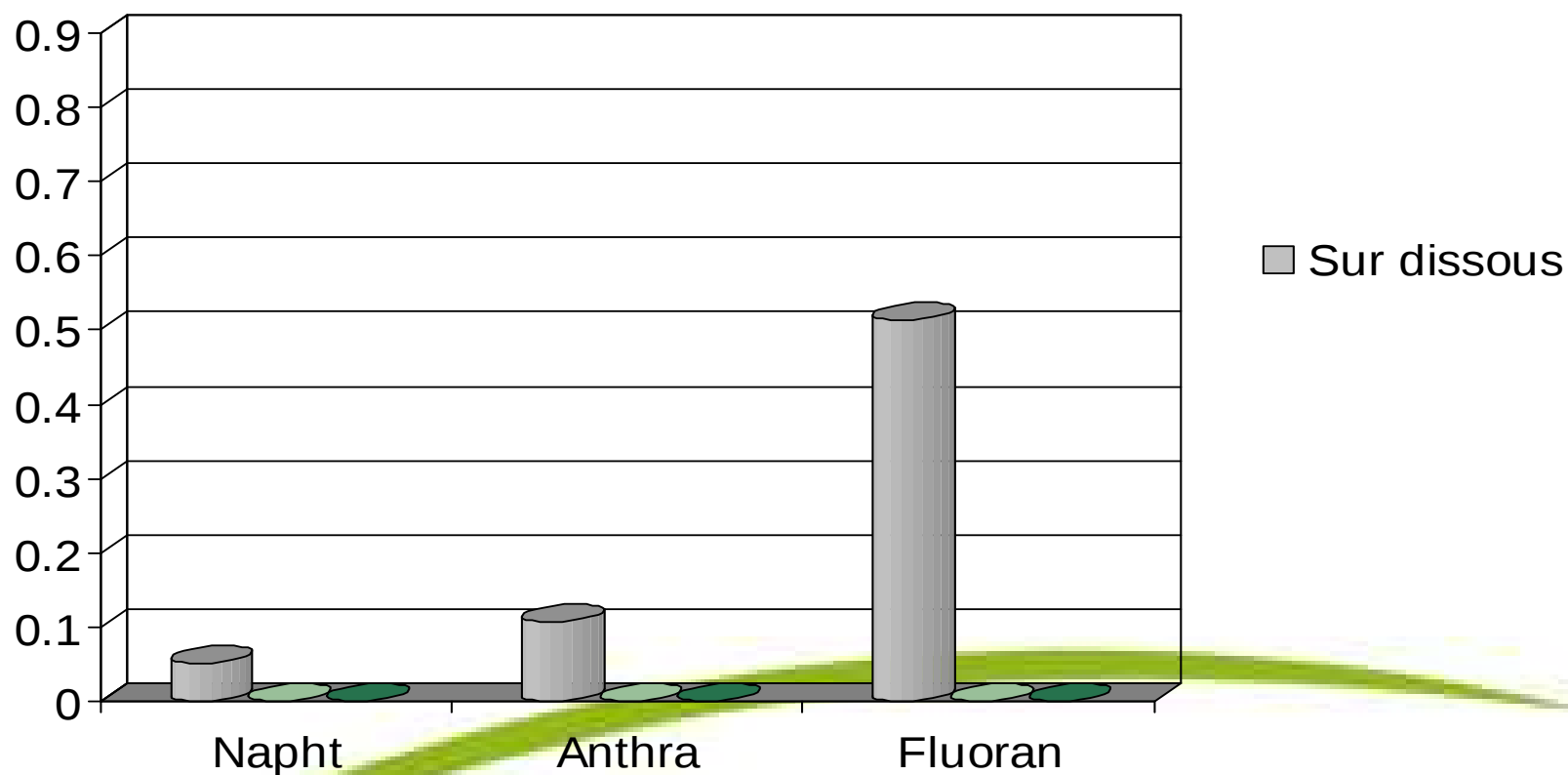
Echantillon synthétique

✧ HAP (MES : 300 mg/L)



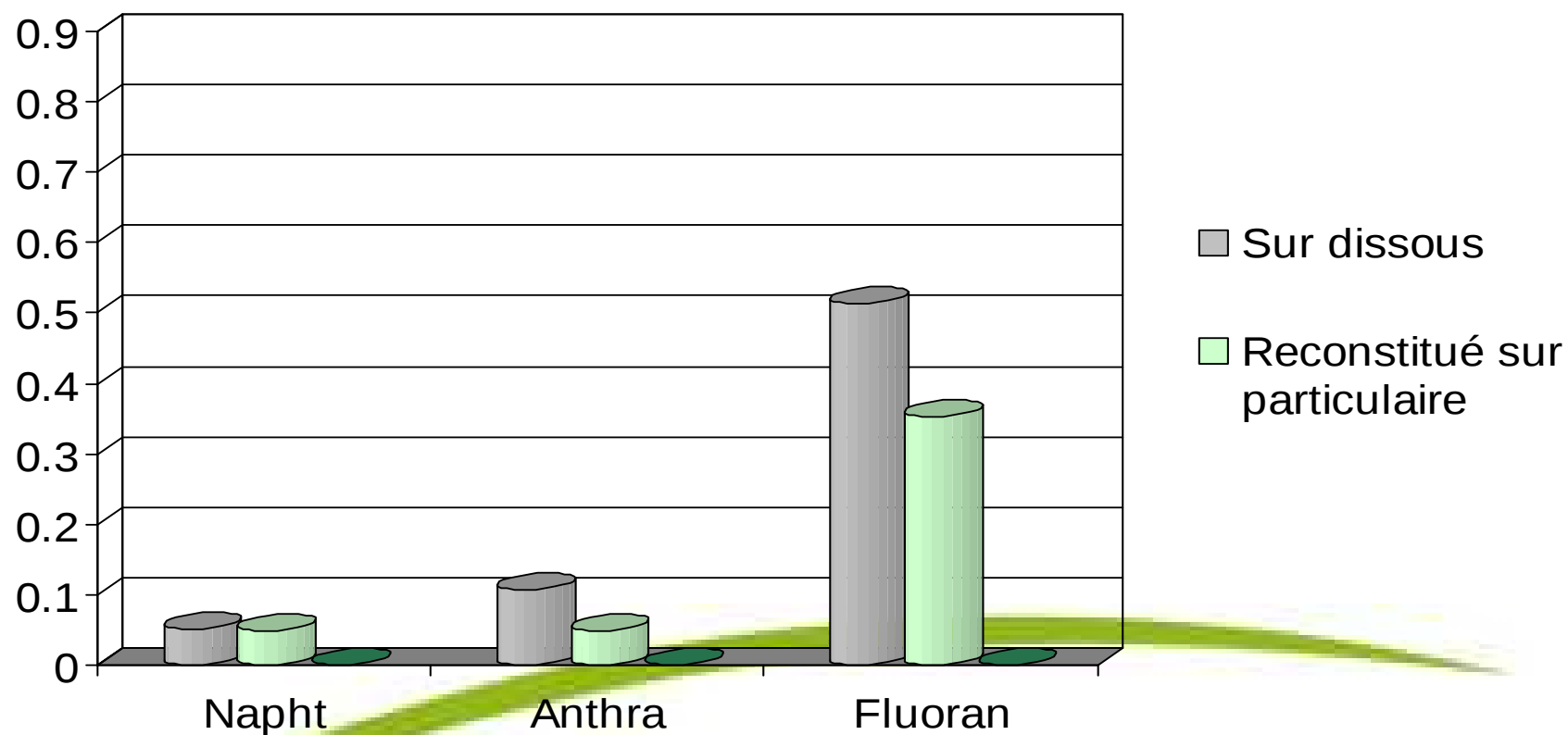
Echantillon réel

✧ HAP (MES : 260 mg/L)



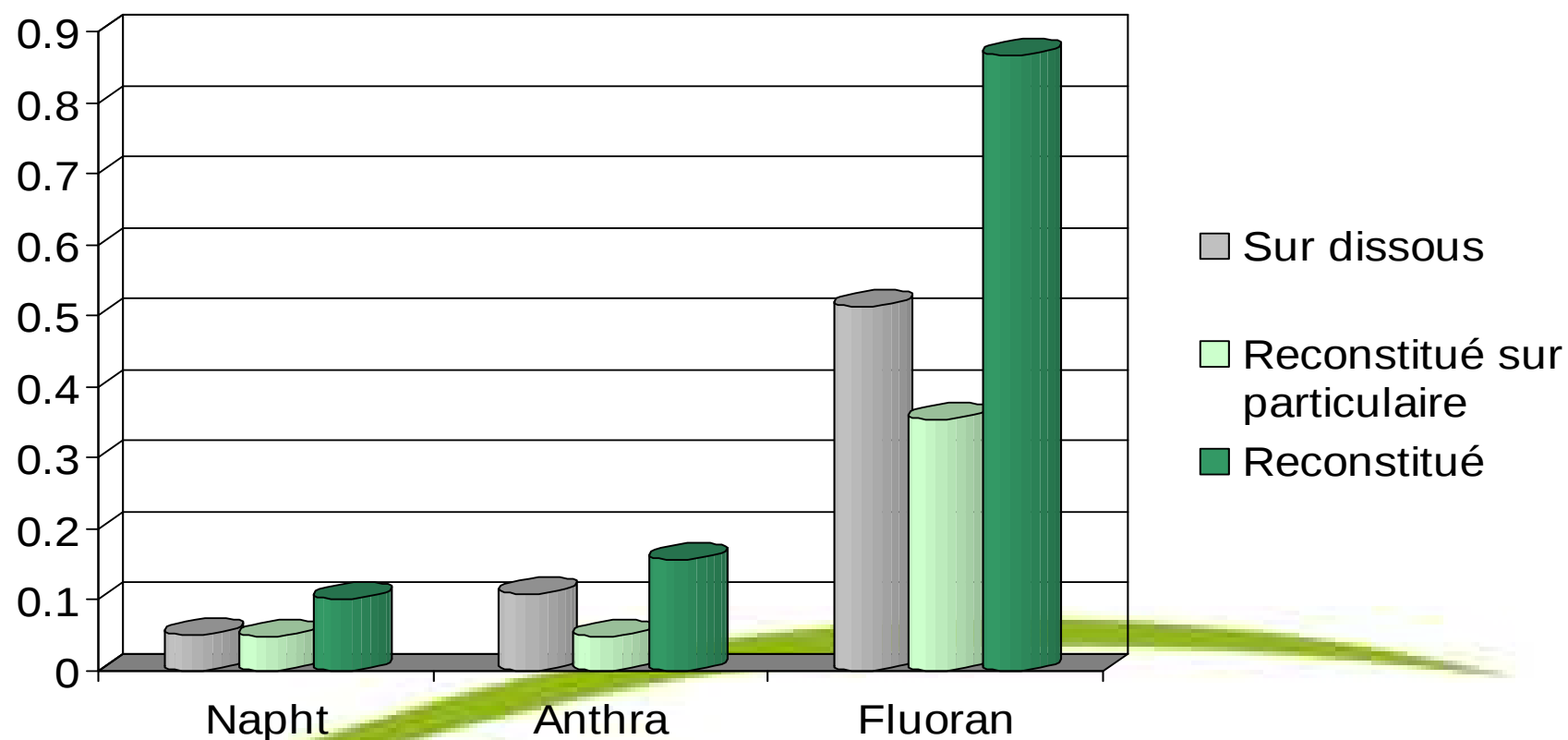
Echantillon réel

✧ HAP (MES : 260 mg/L)



Echantillon réel

✧ HAP (MES : 260 mg/L)

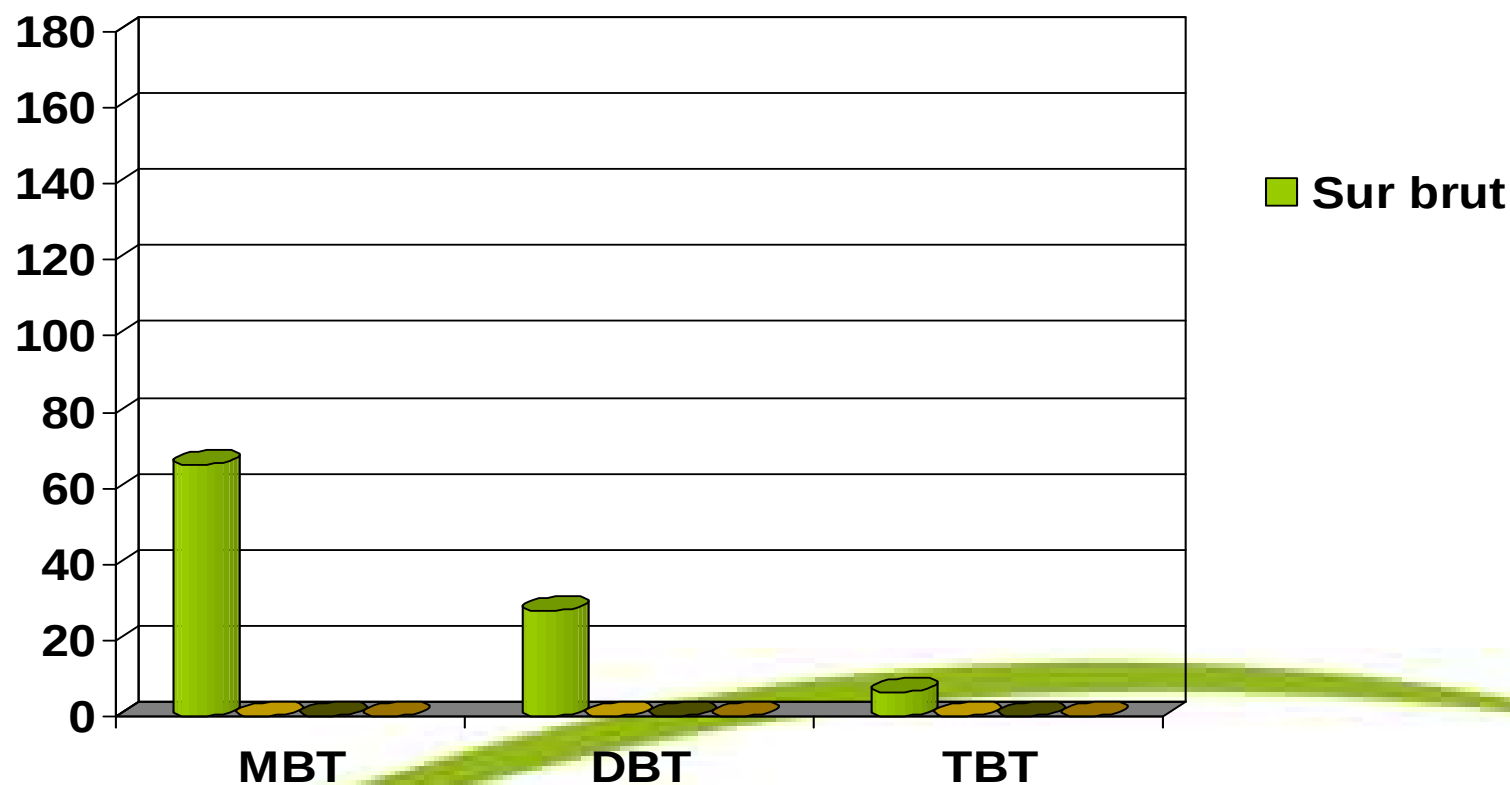


Bilan HAP

- ✧ D'après les essais réalisés : Impossible de s'affranchir des MES

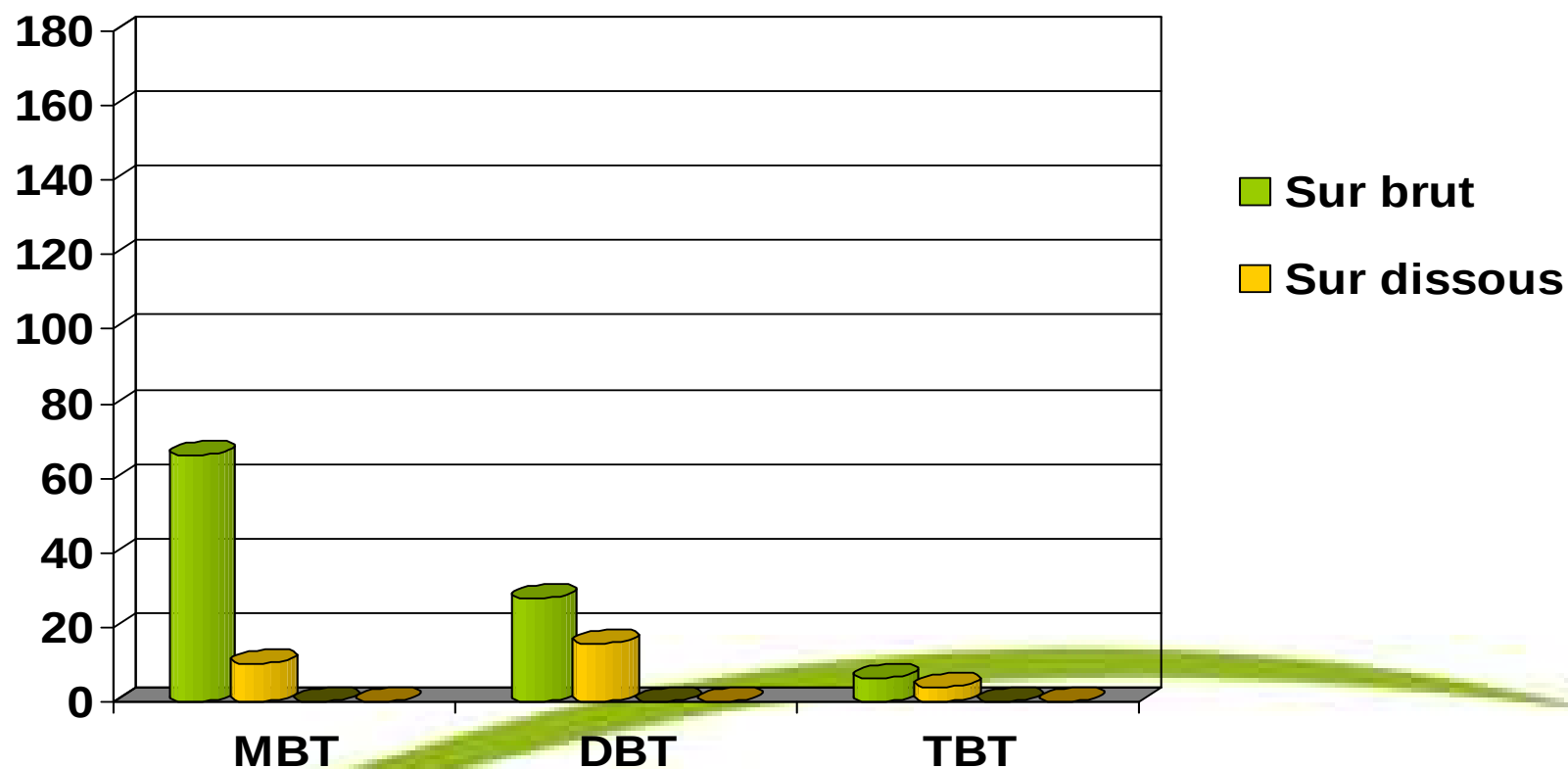
Echantillon synthétique

✧ Organoétains (MES : 1 g/L)



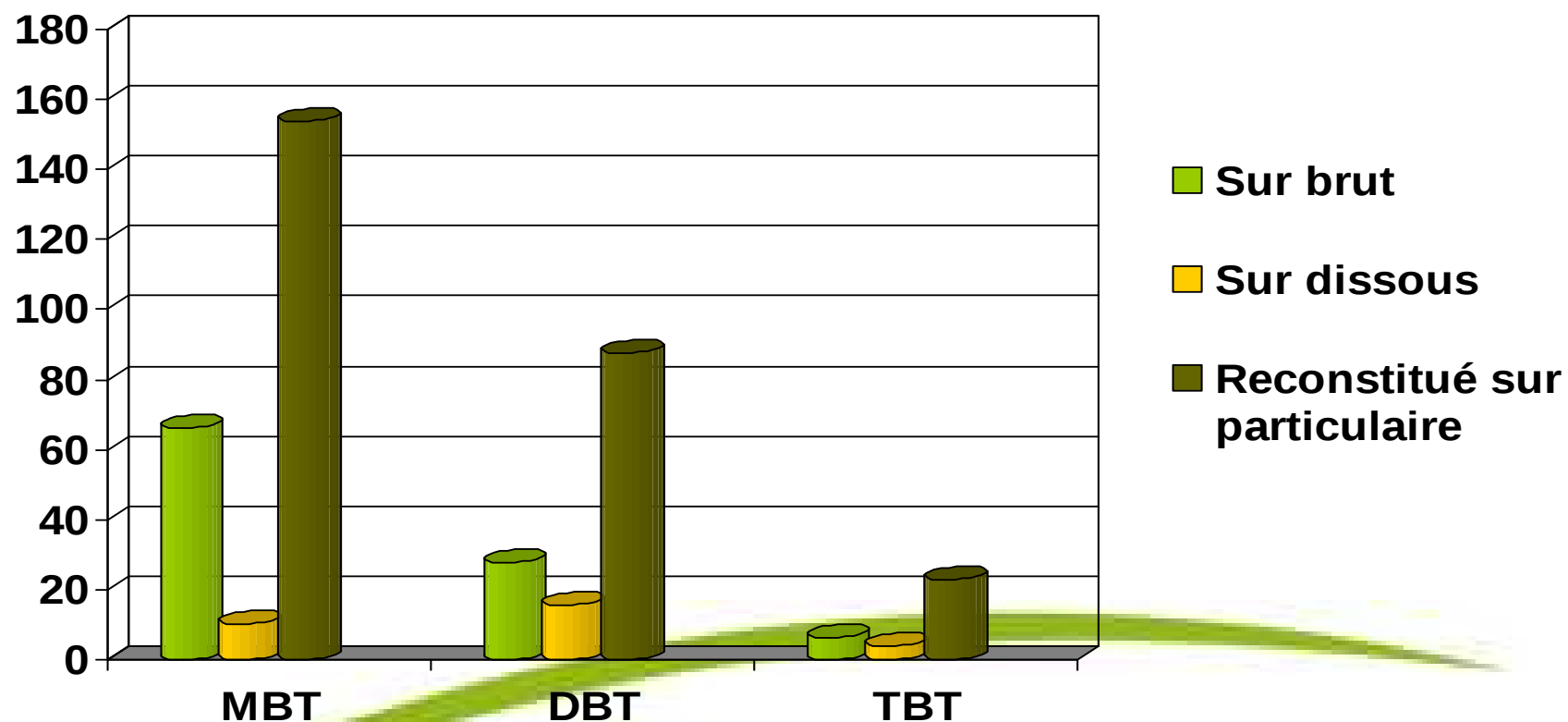
Echantillon synthétique

✧ Organoétains (MES : 1 g/L)



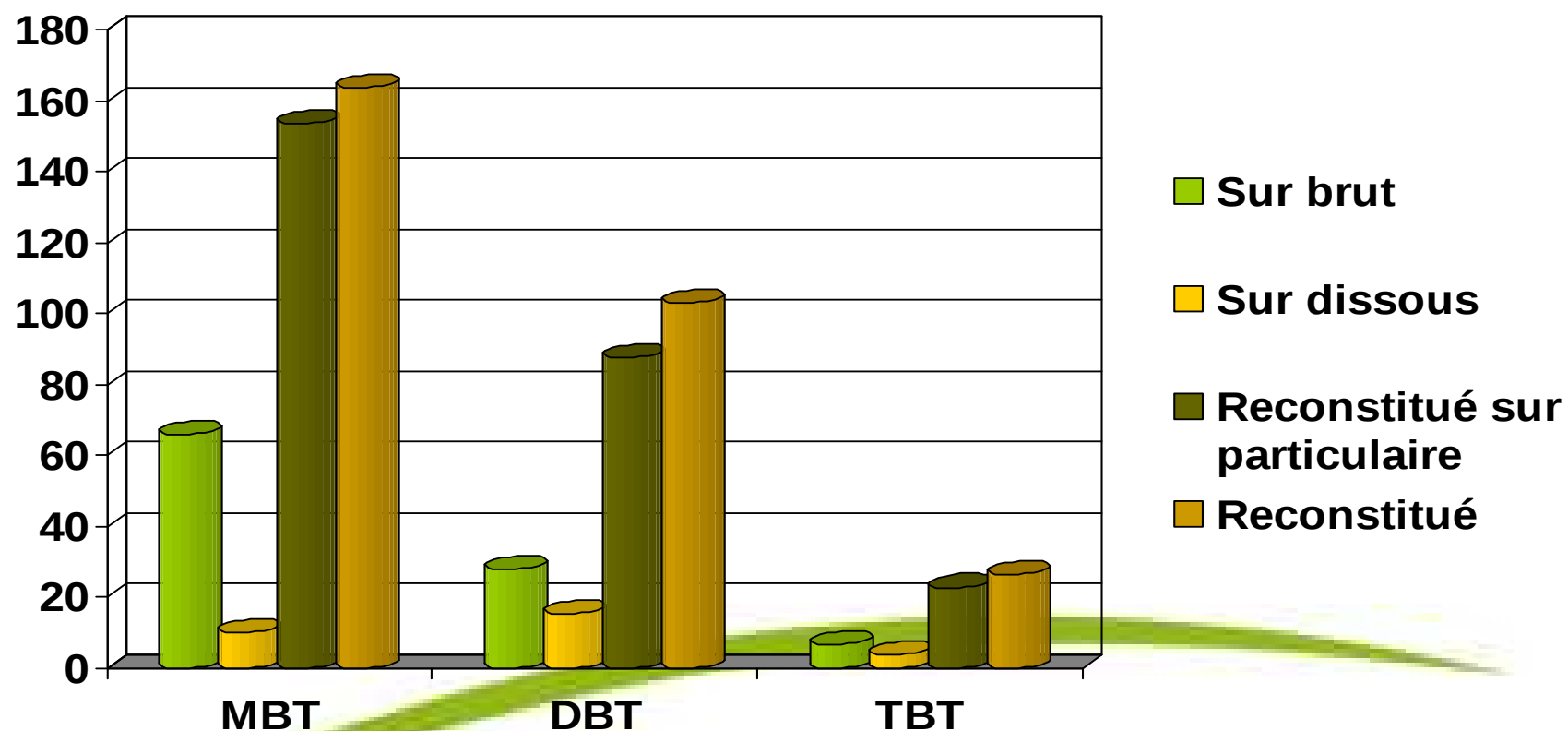
Echantillon synthétique

✧ Organoétains (MES : 1 g/L)



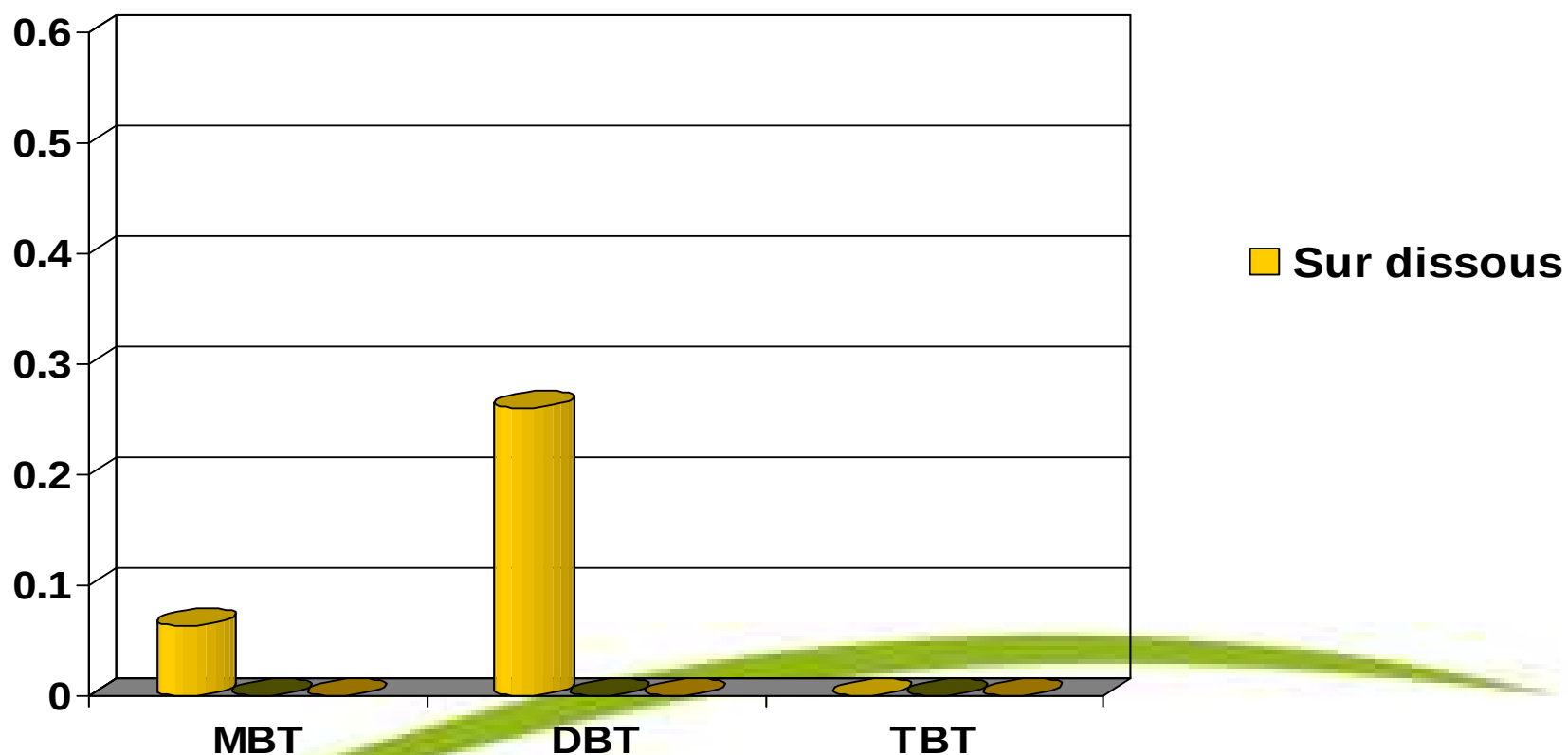
Echantillon synthétique

✧ Organoétains (MES : 1 g/L)



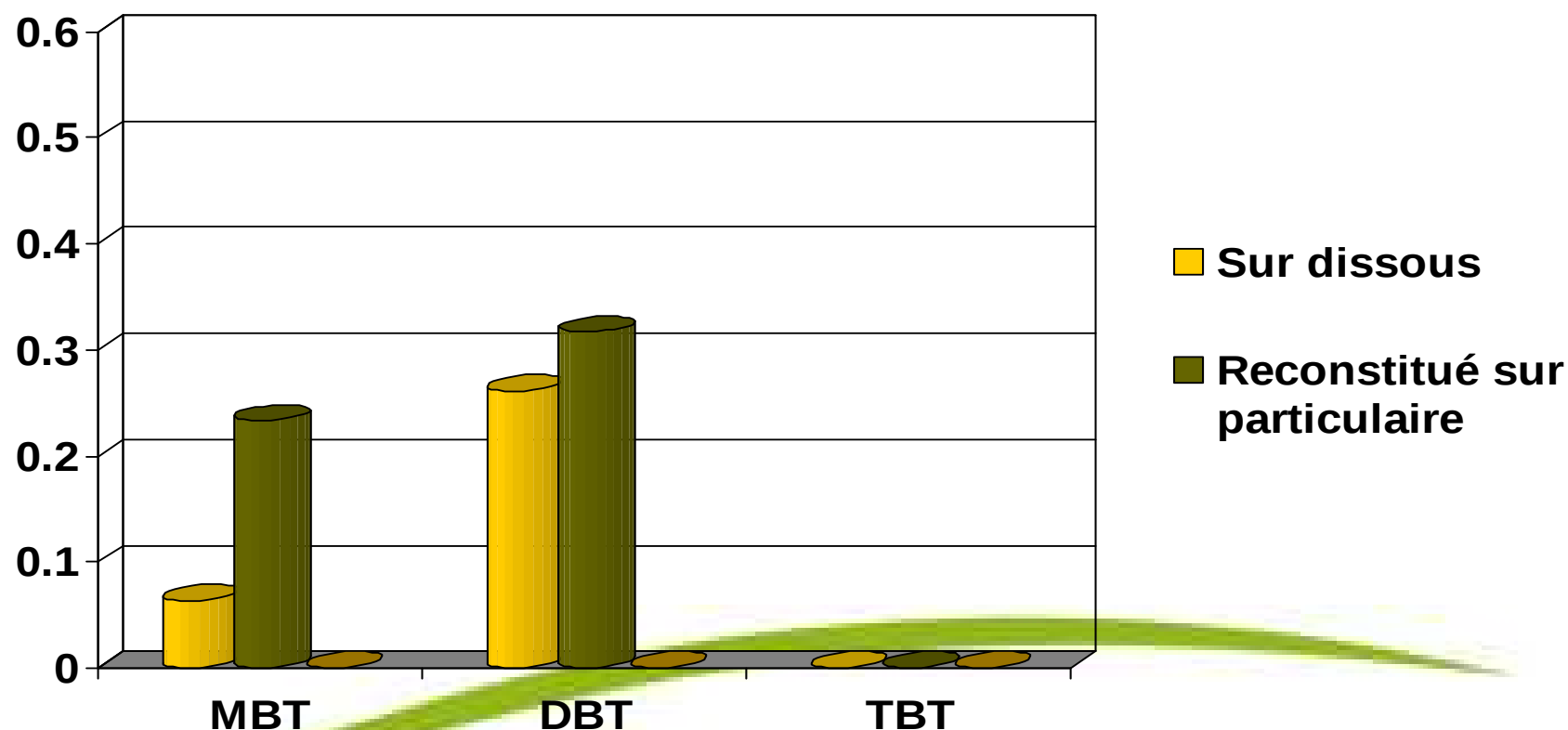
Echantillon réel

✧ Organoétains (MES : 260 mg/L)



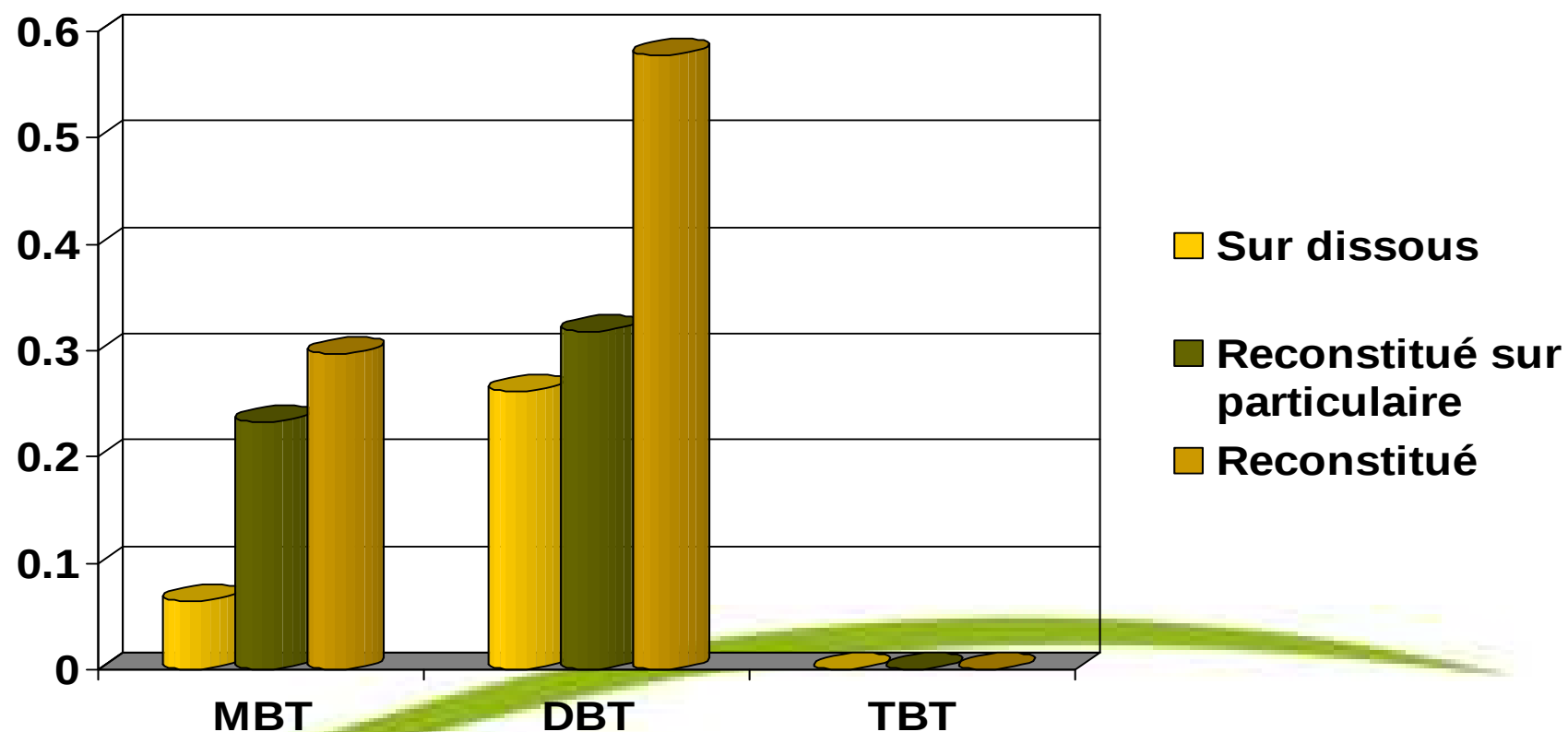
Echantillon réel

✧ Organoétains (MES : 260 mg/L)



Echantillon réel

✧ Organoétains (MES : 260 mg/L)

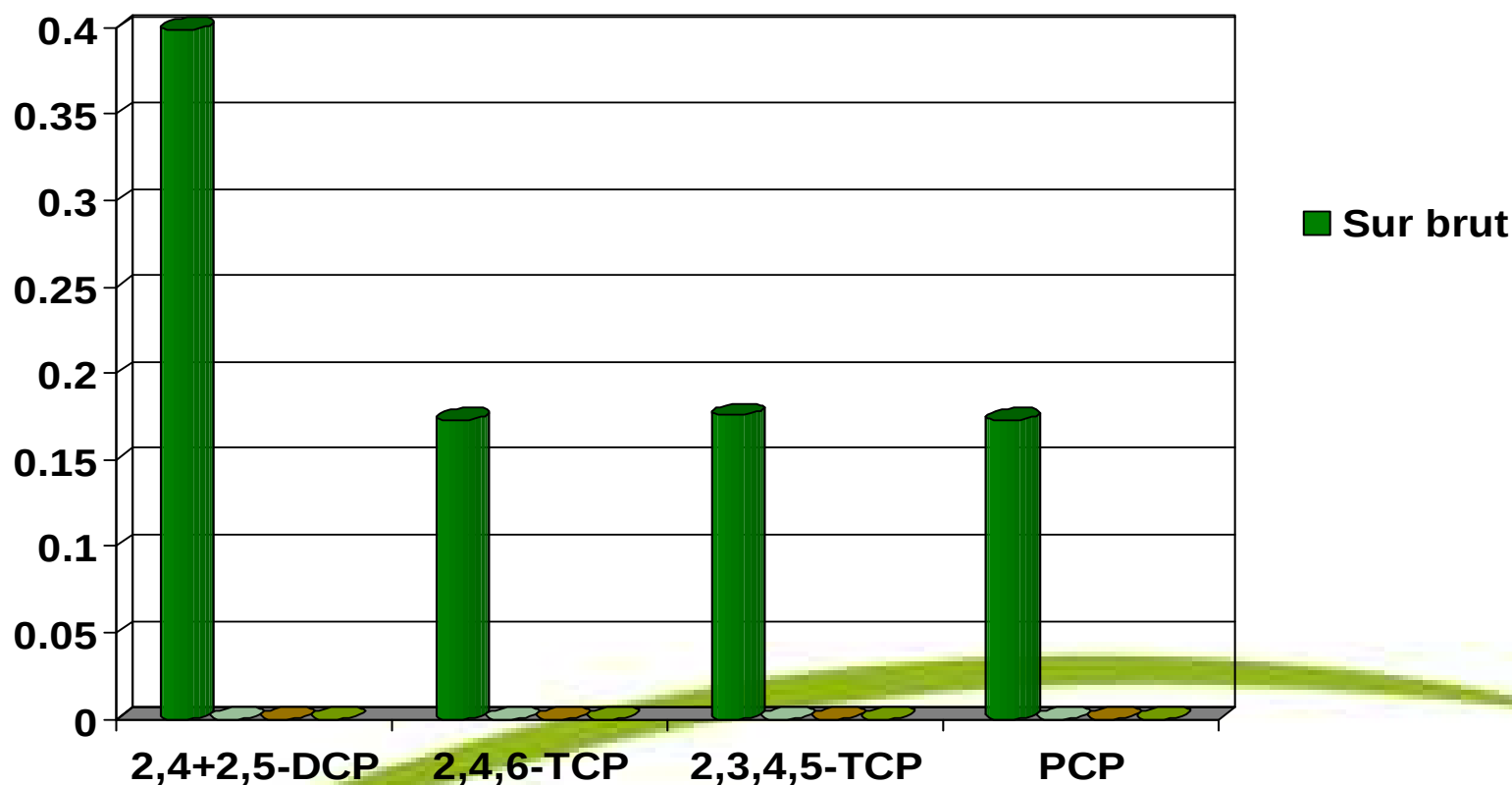


Bilan Organoétains

- ✧ D'après les essais réalisés : Impossible de s'affranchir des MES

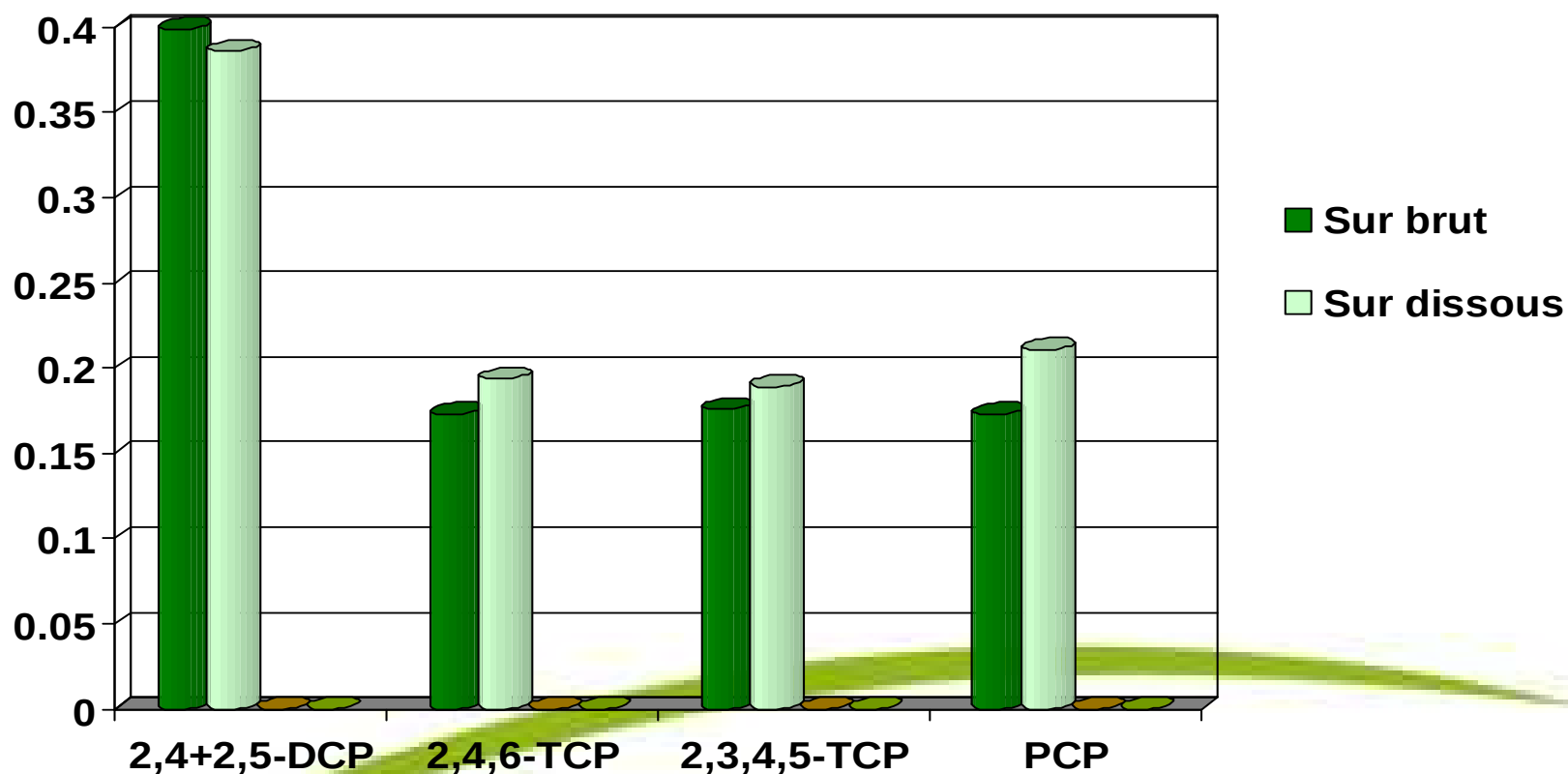
Echantillon synthétique

✧ Chlorophénols (MES : 400 mg/L)



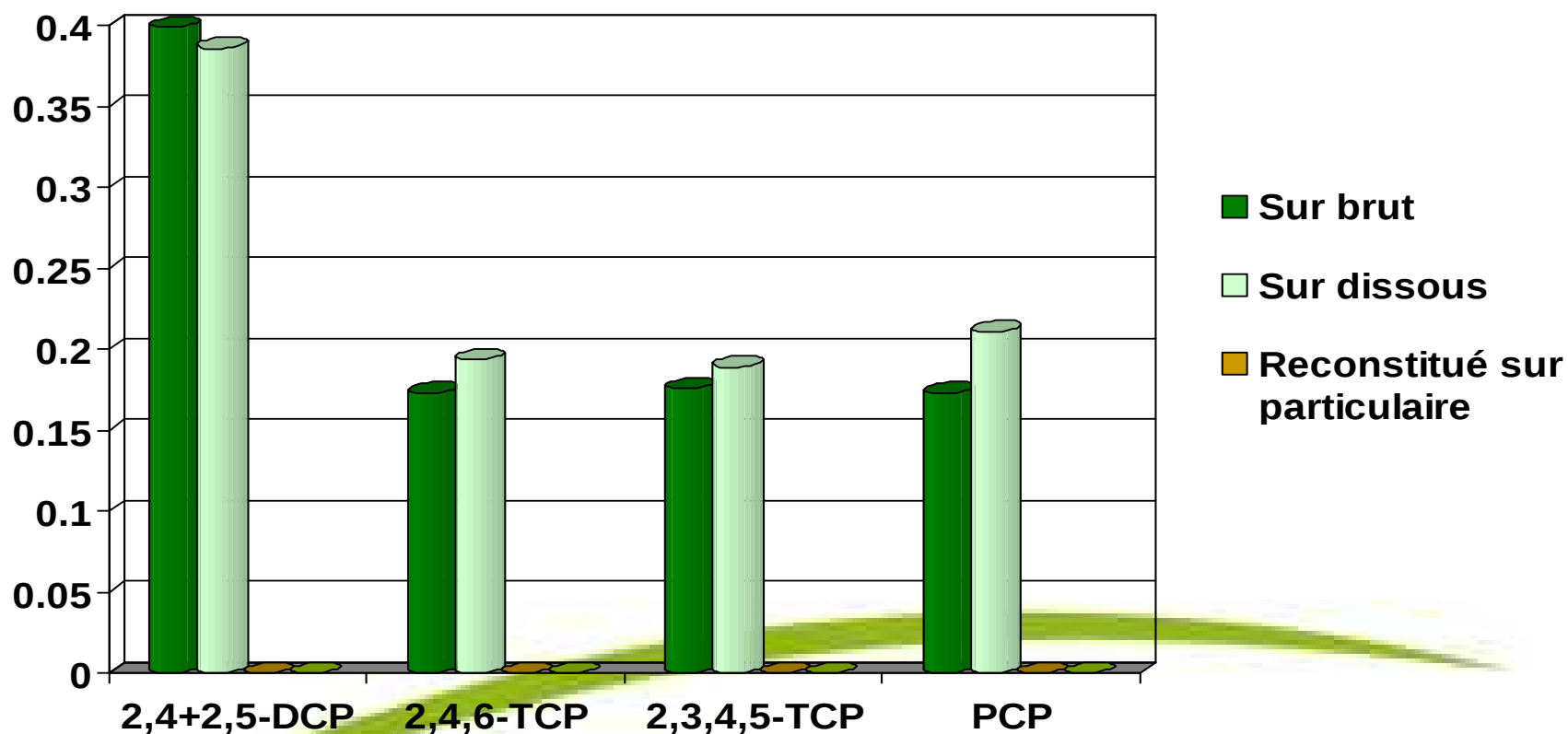
Echantillon synthétique

✧ Chlorophénols (MES : 400 mg/L)



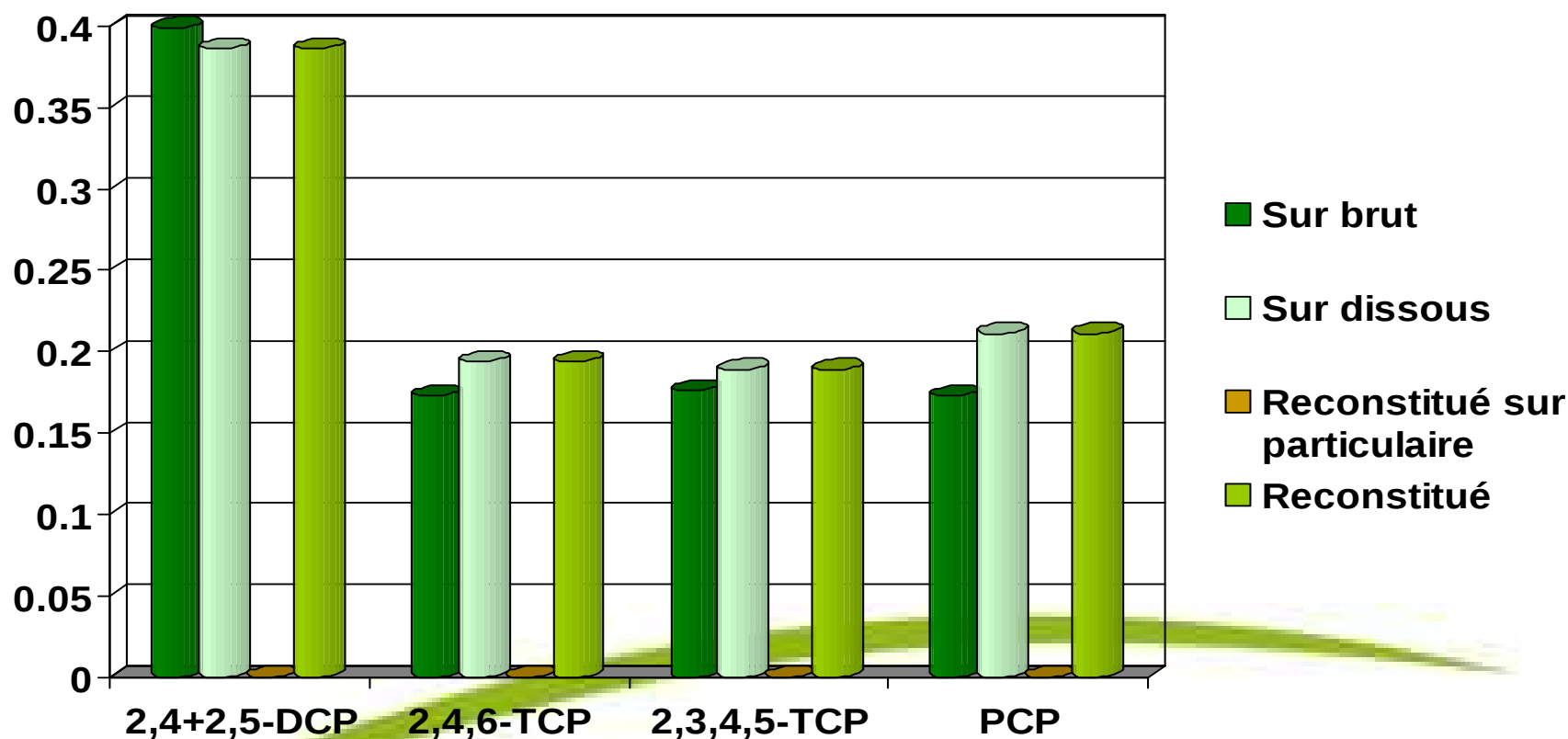
Echantillon synthétique

✧ Chlorophénols (MES : 400 mg/L)



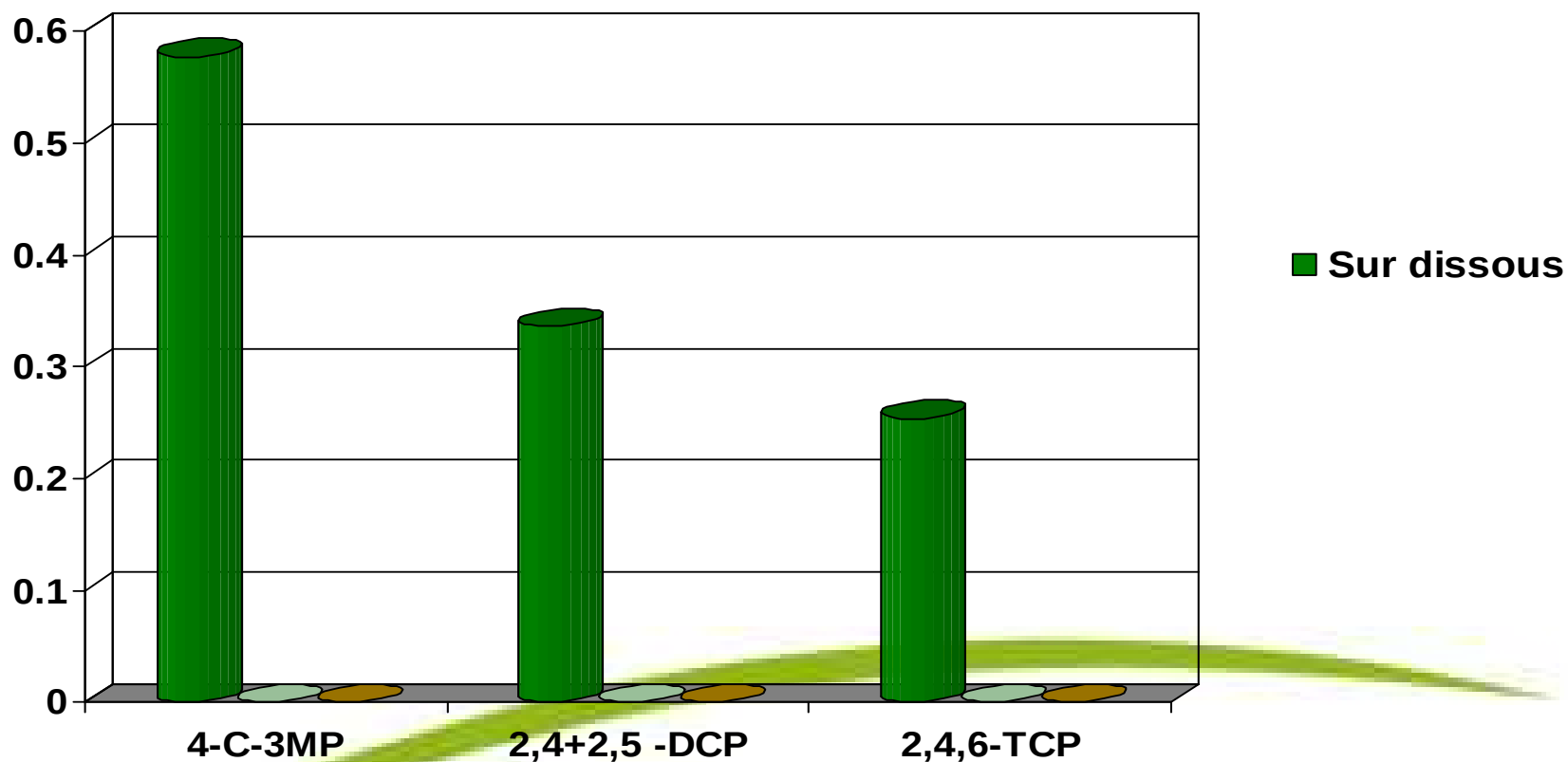
Echantillon synthétique

✧ Chlorophénols (MES : 400 mg/L)



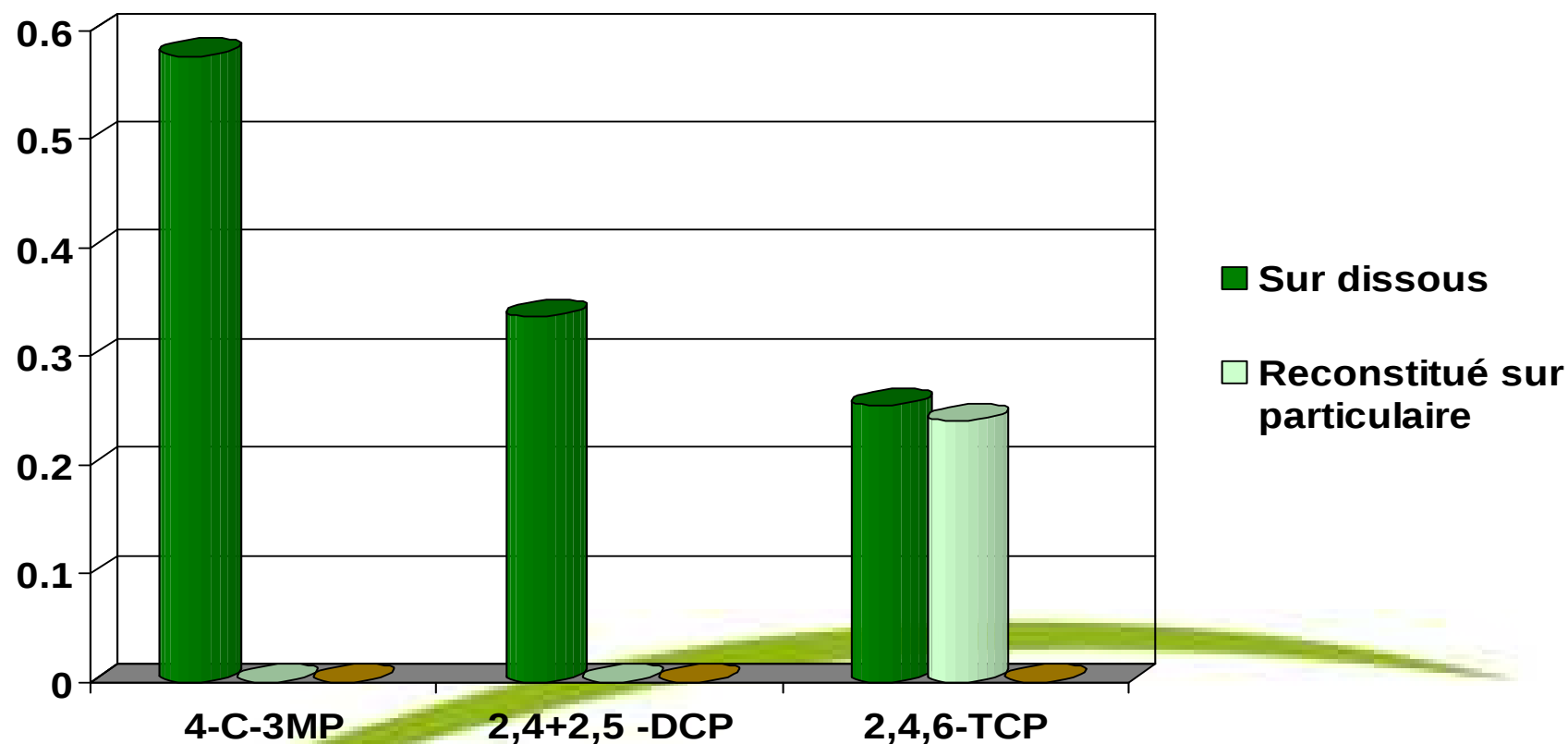
Echantillon réel

✧ Chlorophénols (MES : 278 mg/L)



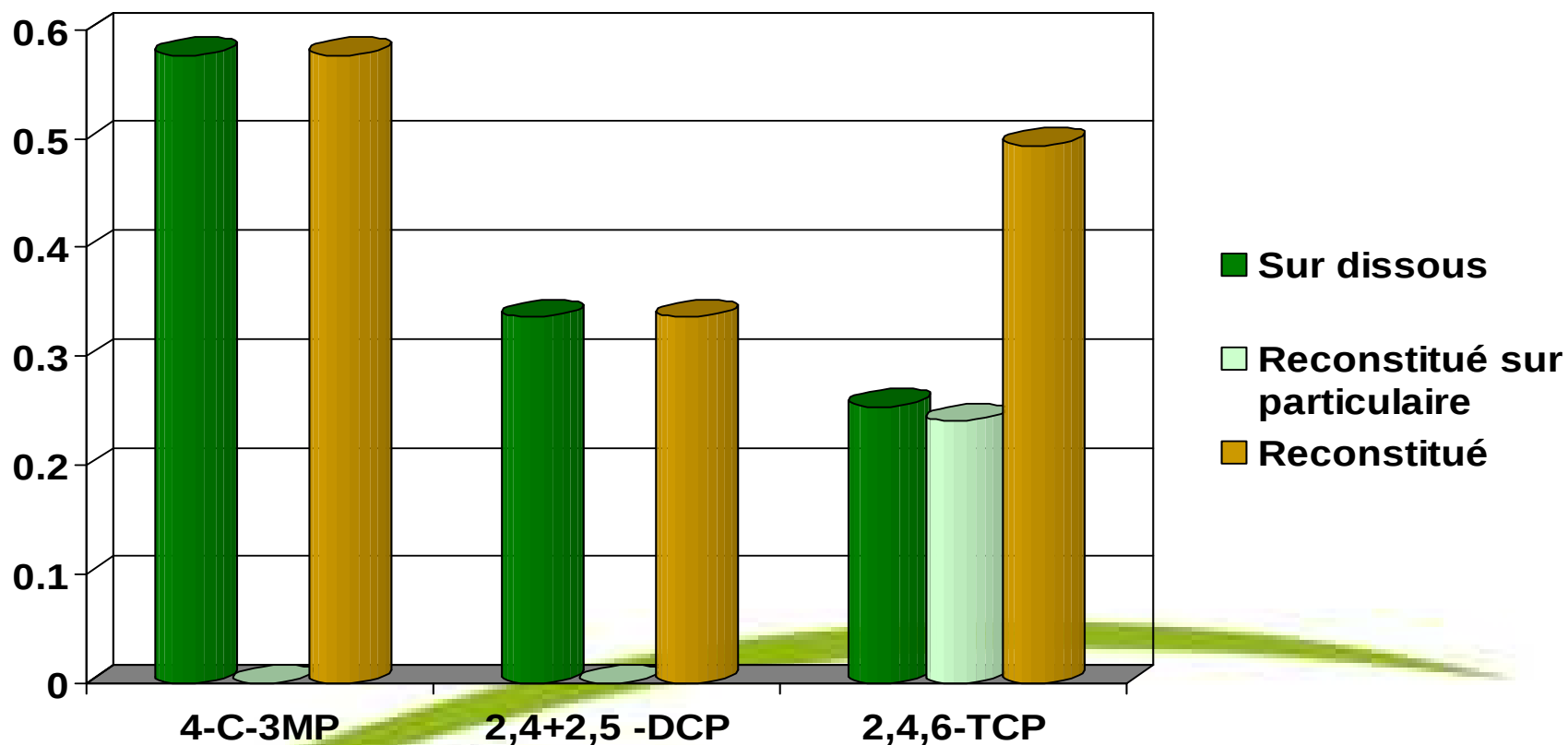
Echantillon réel

✧ Chlorophénols (MES : 278 mg/L)



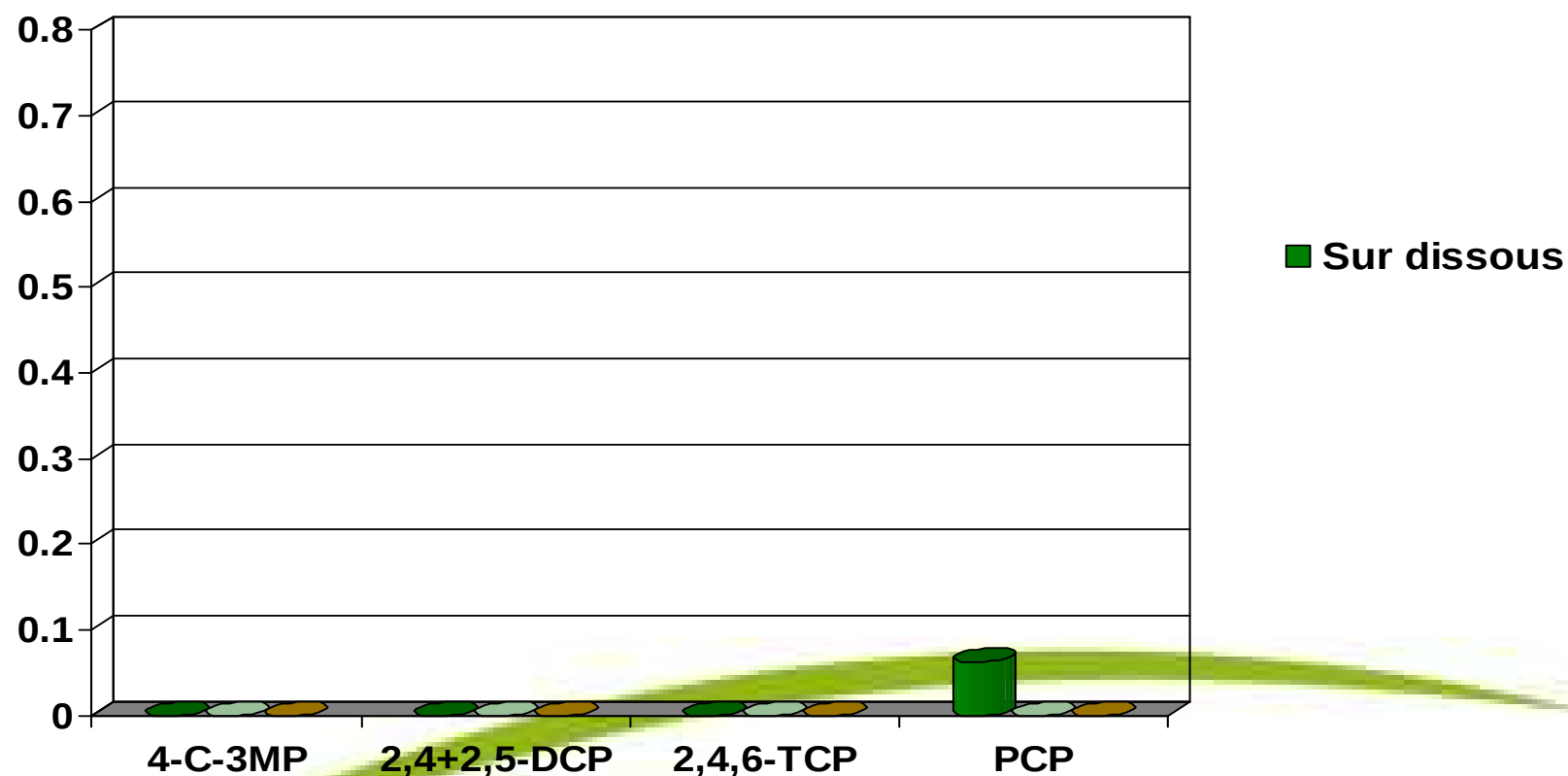
Echantillon réel

✧ Chlorophénols (MES : 278 mg/L)



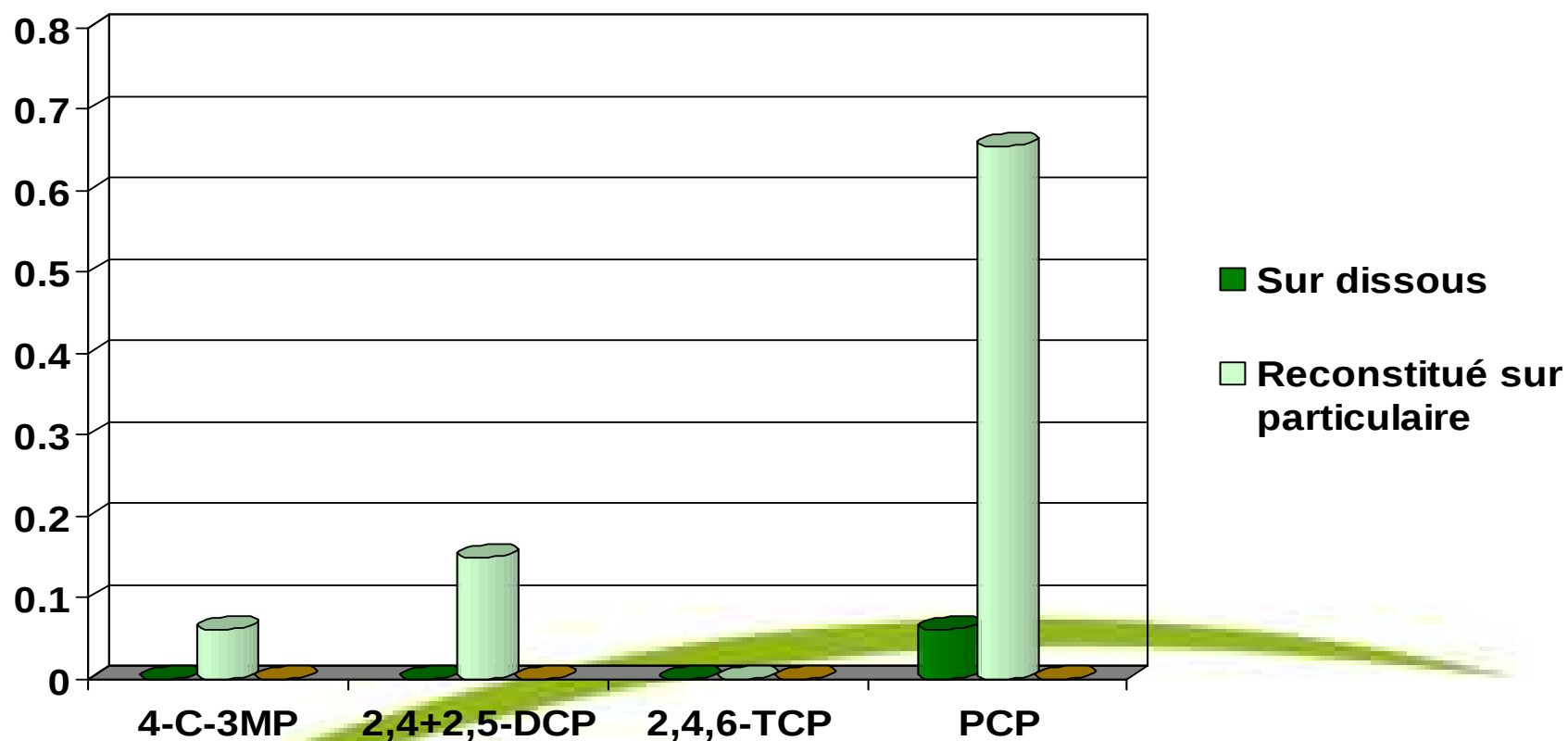
Echantillon réel

✧ Chlorophénols (MES : 335 mg/L)



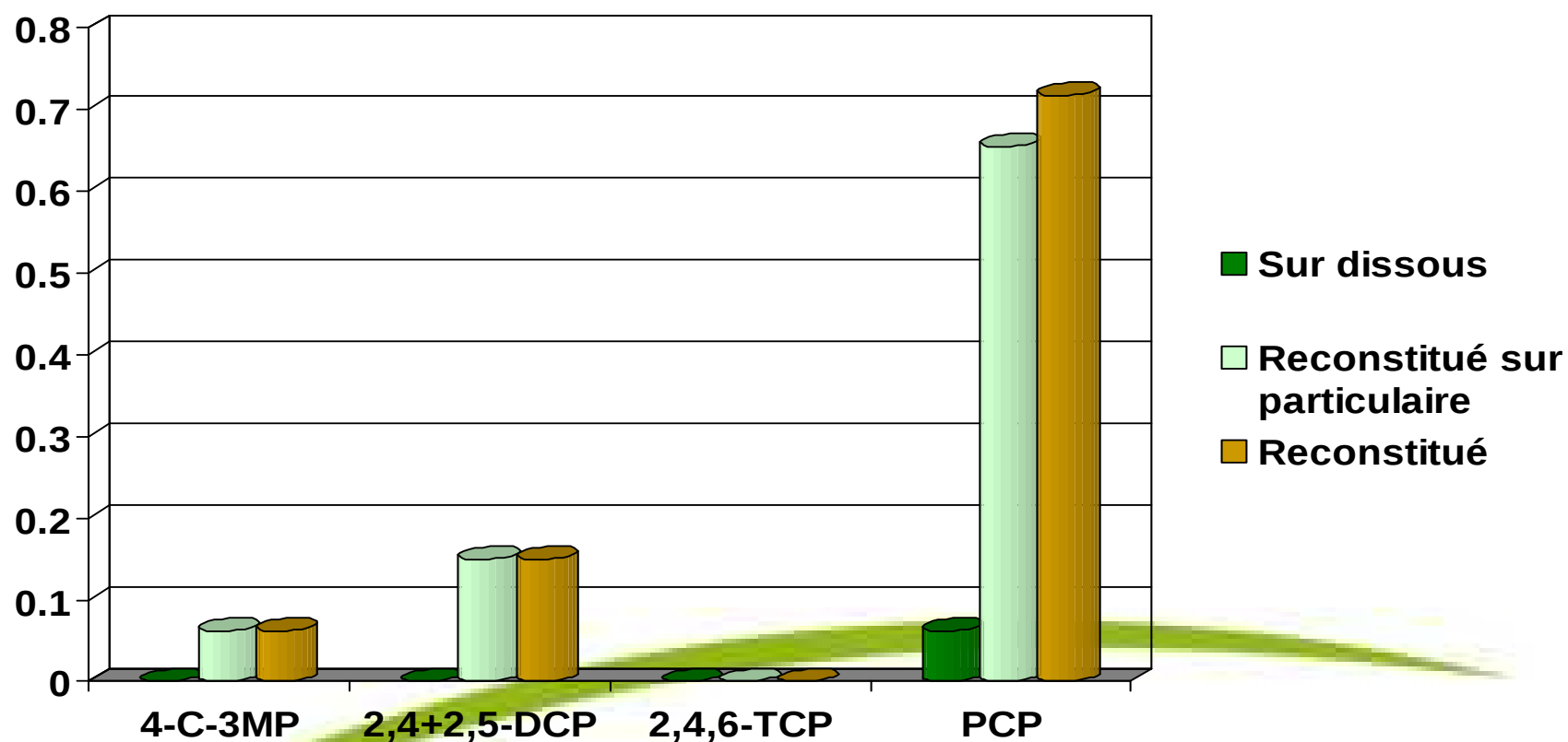
Echantillon réel

✧ Chlorophénols (MES : 335 mg/L)



Echantillon réel

✧ Chlorophénols (MES : 335 mg/L)



Bilan Chlorophénols

- ✧ D'après les essais réalisés : Impossible de s'affranchir des MES car beaucoup de variabilité suivant les échantillons.

Merci de votre attention

ANNEXE 10

Etablissement des limites de quantification sur les eaux de rejets

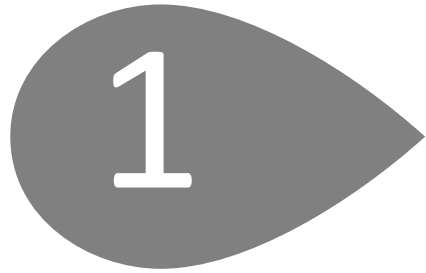
Gaëla LEROY, Veolia Environnement Recherche et Innovation
Gaëlle LESNIAREK, Centre d'analyses Environnementales



Etablissement des limites de quantification dans les eaux de rejets

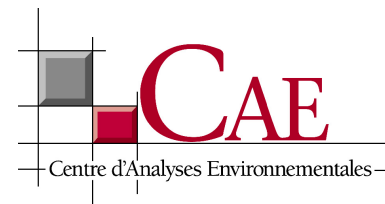


1. Contexte et généralités
2. Gestion des limites de quantification par la R&D
3. Gestion des limites de quantification par CAE
4. Conclusions



Contexte et généralités

VERI et CAE



• 4 Centres de Recherche

- Maisons Laffitte
- Limay
- RUEIL MALMAISON
- SAINT MAURICE
 - Département Analyse
 - Pôle Analyse Innovation Chimie*
 - Pôle Analyse Microbiologique*

• 8 Laboratoires en France

- Laboratoire Central à Saint Maurice (94)
- Arras
- Florange
- Lyon
- Toulouse
- Rennes
- Caen
- Maisons Laffitte (ATA)

VERI et CAE - Fonctionnement



Pôle Analyse Innovation Chimie



Laboratoire Central - Saint Maurice

Demande : cahier des charges

- **Développement des méthodes d'analyse**
 - Mise au point des méthodes
 - Vérification des performances de la méthode
 - « Prévalidation » des méthodes

Transfert de méthodes

- **Besoin de méthodes d'analyse**
 - Définition des besoins

- **Déploiement des méthodes d'analyse**
 - Validation des méthodes
 - Accréditation

Intérêt & Utilisation de la limite de quantification



• Objectif

- Caractériser les performances « basses » d'une méthode d'analyse

• Utilisation

- Un des éléments de caractérisation d'une méthode d'analyse
- Eléments de décision dans le choix d'un laboratoire

Aspects normatifs



- Plusieurs normes donnant des définitions et des modes de calculs différents

- Normes utilisées en analyse de l'eau :

- ➔ **XP T 90-210 – 1999**

- Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence

- ➔ **NF T 90-210 – 2009**

- Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire

- ➔ **ISO 13530 - 2009**

- Lignes directrices pour le contrôle qualité analytique pour l'analyse chimique et physico-chimique de l'eau

Définitions – Limite de détection



• XP T90-210 Décembre 1999

→ Plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un échantillon, pouvant être détectée et considérée comme différente de la valeur du blanc (avec une probabilité donnée), mais non nécessairement quantifiée. En fait, il faut prendre en compte deux risques :

Le risque α de considérer la substance présente dans l'échantillon alors que de grandeur est nulle

Le risque β de considérer absente une substance alors que sa grandeur n'est pas nulle

• NF T90-210 Mai 2009

→ Plus petite quantité ou concentration d'un analyte dans l'échantillon d'essai qui peut être distinguée de manière fiable du zéro.

• ISO/TS 13530

→ Valeur ou signal de sortie au-delà desquels on peut affirmer avec un certain niveau de confiance, par exemple 95%, qu'un échantillon est différent d'un blanc ne contenant pas d'élément à déterminer.

Définitions – Limite de quantification



- XP T90-210 Décembre 1999

- Plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une variabilité définie (coefficient de variation déterminé).

- NF T90-210 Mai 2009

- Plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une exactitude définie.

- ISO/TS 13530

- Valeur ou signal de sortie calculé à partir de la limite de détection, par exemple 2 ou 3 fois la limite de détection à une concentration de l'élément à déterminer qui puisse raisonnablement être établie avec un niveau acceptable de justesse et de fidélité.

Critères d'établissement d'une limite de quantification



- Réglementation :

- RSDE : LQ imposées dans la circulaire
- Arrêté du 17/09/03 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance

- Méthodes d'analyse

- Technologie disponible (HPLC / UHPLC, DAD / MS/MS)
- Nombre d'analytes d'intérêt

- Demandes clients

- Matrices

- Blancs analytiques (Phtalates, NP,...)

- Niveau de contamination environnementale

RSDE – Détermination des limites de quantification



- Performances à atteindre définies dans la circulaire
 - Limites de quantification fixées correspondent à la valeur que 50 % des prestataires sont capables d'atteindre le plus fréquemment. Ces valeurs sont issues de l'exploitation des LQ transmises par les laboratoires dans le cadre de l'action RSDE depuis 2005.

SUBSTANCES (CODE CAS, CODE SANDRE) ET PERFORMANCE A ATTEINDRE
Version du 14 juin 2010

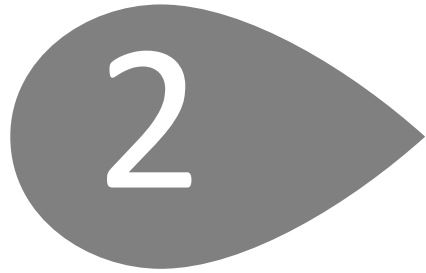
Famille	Substances	Codes CAS	Codes SANDRE ⁱ	LQ ⁱⁱ à atteindre par substance par les laboratoires prestataires en µg/l Eaux Résiduaires
	Nonylphénols	25154-52-3 84852-15-3	6598= 1957 ⁱⁱⁱ + 1958	0.1 pour la somme des deux substances (1957 et 1958)
	NP1OE	26027-38-3 28679-13-2 27986-36-3	6366	0.1* pour l'ensemble des substances

● Matrices

- Eaux usées industrielles
 - Grande variabilité et complexité des matrices



Limite de quantification instrumentale ≠ Limite de quantification de la méthode



Gestion des limites de quantification par VERI

Méthodes de détermination
Difficultés rencontrées



Méthode de détermination – Aspects normatifs



- Jusqu'à l'année dernière : XP T 90-210 – 1999 $\Rightarrow$ 3 méthodes de calcul

- Méthode issue de la linéarité

$$y_{LQ} = b_0 + 10 s(b_0)$$

- Méthode issue du blanc de matrice

$$y_{LQ} = \bar{y}_{blanc} + 10 s_{blanc}$$

- Méthode par vérification d'une LQ choisie (10 réplicats)

→ Critère de justesse $\left| \frac{LQ - \bar{u}_{LQ}}{\frac{s_{LQ}}{\sqrt{n}}} \right| < 10$

→ Critère de fidélité $s_{LQ} / LQ < 20\%$

Méthode de détermination – Aspects normatifs



- Méthode choisie par Veolia

- Méthode par vérification d'une LQ choisie

- Préconisations de la norme

- *Solution d'eau déionisée dopée*
- *Analyse complète en conditions de répétabilité*



- Adaptation Veolia

- *Matrice dopée dans la mesure du possible*
- *Analyse complète en conditions de reproductibilité*

Méthode de détermination – Aspects normatifs



Depuis 2010 : NF T 90-210 – 2009 $\Rightarrow$ 1 mode de calcul :

- Méthode par étude d'une LQ présumée

$\rightarrow$ Critère d'exactitude

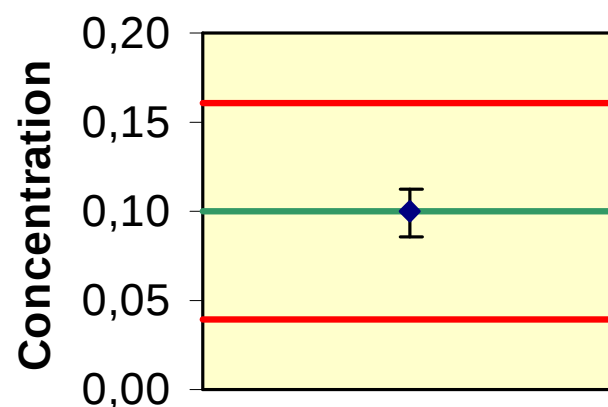
$$\overline{ZLQ} - 2 * SLQ > LQ - 60\% * LQ$$

$$\overline{ZLQ} + 2 * SLQ > LQ + 60\% * LQ$$

◆ valeur moyenne et dispersion

— valeurs limites

— LQ ciblée



Mise en œuvre de la norme NF T 90-210



• Indications de la norme :

- Sélection d'une eau représentative (!) dans laquelle l'analyte est absent si possible
- Dopage en analyte à la LQ supposée
- Fractionnement en 5 prises d'essais
- Analyse en double de chaque fraction

• Application Veolia

- Sélection d'1 à 5 échantillons représentatifs d'une matrice
- Dopage à la LQ supposée
- Analyse en double (répétabilité) de chaque échantillon
- Analyse des 5 échantillons dans des conditions de reproductibilité

Difficultés rencontrées lors de mise en œuvre de la norme NF T 90-210 en R&D



• Matrice représentative :



- Définition de types d'eaux au sein du CAE - SM:

- Filière EP : eau superficielle, eau souterraine, eau en cours de traitement, eau distribuée
- Filière EU : entrée de STEP, eau usée en cours de traitement, eau usée traitée
- Eaux industrielles : une multiplicité de type d'eau selon l'industrie



- Analyse en duplicat de 5 matrices dopées si possible

Difficultés rencontrées lors de mise en œuvre de la norme NF T 90-210 en R&D



• Blancs de matrice :

- Difficultés pour trouver une matrice ne contenant pas les analytes d'intérêts ou à des concentrations $\ll$ LQ
- Difficultés accrues lors des analyses multi-résidus



- Nécessite d'analyse au préalable des matrices
- Nécessite parfois une dilution de la matrice
- Nécessite parfois l'utilisation d'eau synthétique

Difficultés rencontrées lors de mise en œuvre de la norme NF T 90-210 en R&D

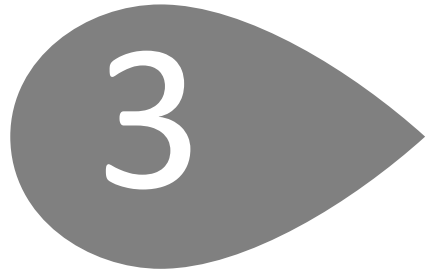


• Effets de matrice :

- Très grande variabilité des matrices dans le cadre des eaux industrielles
 - Variations des effets de matrices
- Cas de la LC/MS-MS
 - Suppression d'ions au niveau de l'ionisation ⇒ baisse du signal et donc diminution de la sensibilité



- Utilisation d'étalons internes pour la quantification
- Anticiper ces possibles effets de matrice en ne se fixant pas des limites de quantification trop basses



Gestion des limites de quantification par le CAE



Procédure Transfert R&D <-> Production



● R&D :

- Développement de la méthode
- 1^{er} niveau de caractérisation : Application de plans NF T 90-210 “réduits”:
 - Etalonnage
 - LQ
 - Rendements
 - Interférence
 - Exactitude

● Prod :

- Caractérisation complète selon NF T 90-210 :
 - Etalonnage
 - LQ
 - Rendements
 - Interférence
 - Exactitude

Choix des matrices



- RSDE : Grande variation des matrices possibles
 - Choix des différents échantillons pour la détermination des LQ car impossible d'avoir une seule matrice représentative d'une eau usée industrielle.
 - 5 échantillons avec des caractéristiques différentes
- Exemples des échantillons utilisés pour une méthode d'analyses de pesticides
 - EUI
 - EUT
 - EUB

Caractéristiques des échantillons



- Tableau avec les principaux paramètres

- MES
- DCO
- pH

	A EUB	B EUT	C EUB	D EUT
pH unité pH	8,00	8,05		
MES mg/L	340	8,6	170	44
DCO mgO ₂ /L	550	45	338	83

Procédures de détermination des LQ

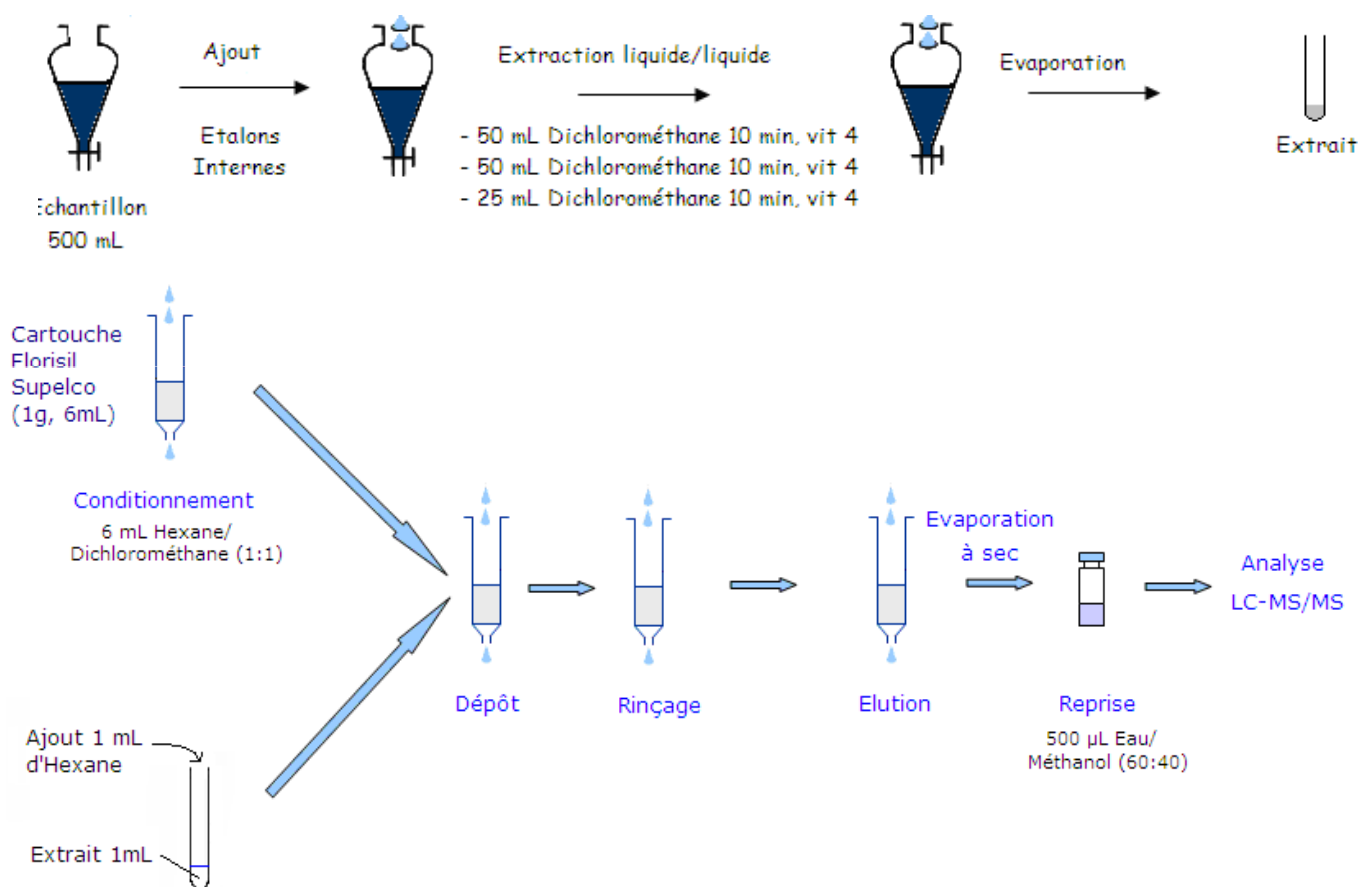


- 1^{er} screening des échantillons potentiels pour les tests LQ
 - Vérifier l'absence des composés cibles
 - Si présence à des concentrations faibles mais trop proches de la LQ
→ Possibilité de dilution (au maximum $\frac{1}{2}$)
- Préparation des échantillons
 - Dopage de l'échantillon à la valeur souhaitée de la LQ
 - Séparation de l'échantillon en 2
 - Dopage avec le ou les étalons internes
- Procédure d'extraction et analyse des échantillons en duplicats

Méthodes d'extraction – Exemple de pesticides



● Schéma d'extraction



Séries de validation



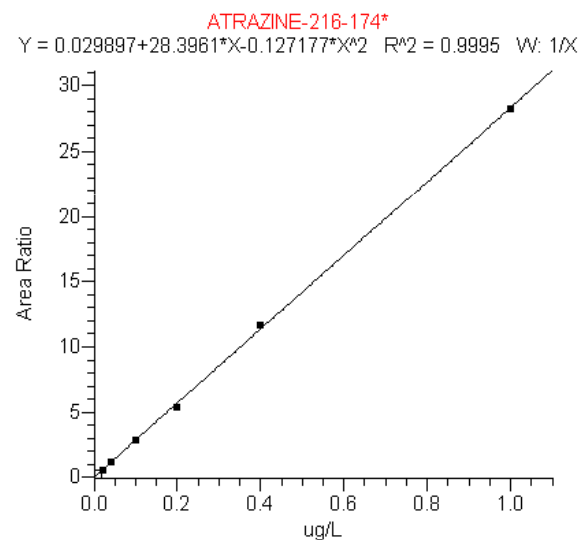
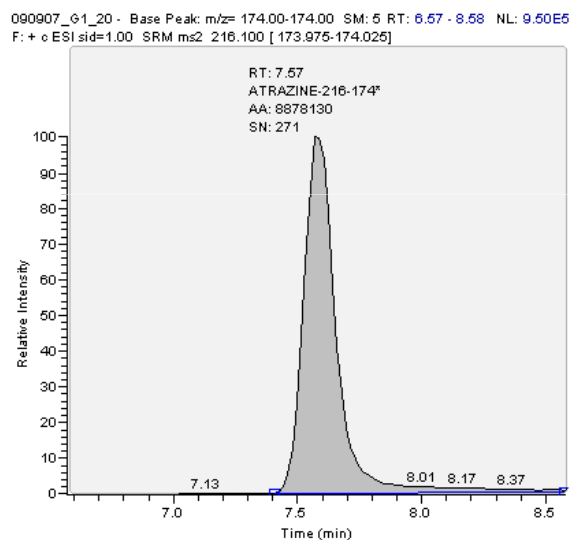
- 5 séries de validation réparties dans le temps

- 1 série de validation contient
 - 1 gamme
 - 2 LQ
 - Un échantillon
 - Echantillon non dopé
 - Echantillon dopé à 20 % de la gamme (analysé en duplicat)
 - Echantillon dopé à 80% de la gamme (analysé en duplicat)

Traitement des résultats



- Exemple d'un composé (Atrazine)
 - LQ ciblée pour le RSDE : 30 ng/L
 - LQ de la méthode développée : 20 ng/L



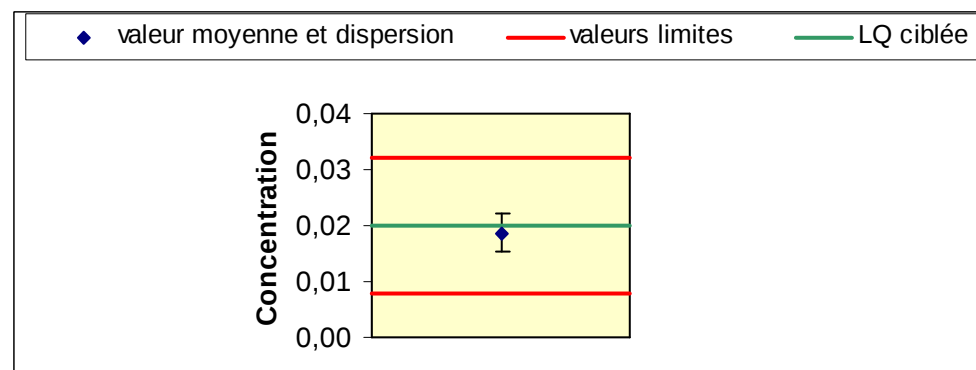
Traitement des résultats



- Concentrations obtenues pour les 5 échantillons analysés en duplicat

Dates	Echantillons	Concentration répétition n 1	Concentration répétition n 2
27/08/2009	1	0,0202	0,0199
01/09/2009	2	0,0191	0,0199
07/09/2009	3	0,0179	0,0167
14/09/2009	4	0,0160	0,0167
13/10/2009	5	0,0198	0,0199

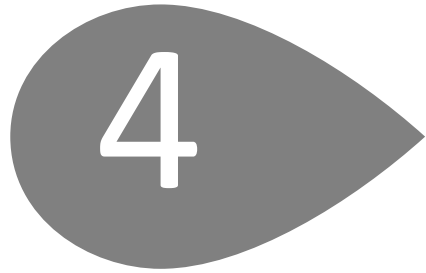
- Présentation après traitement statistique



CAE - Vérification au cours du temps



- 1^{er} point de gamme au niveau de la LQ
 - Pas de quantification en dessous de la LQ
- Calcul de la concentration du 1^{er} point de gamme à chaque gamme
- Critère d'acceptation : +/- 20%



Conclusions

Conclusions



- LQ = moyen pour caractériser les performances « basses » d'une méthode d'analyse
- Caractéristiques de la méthode pas facile à évaluer pour les matrices complexes
 - LQ Appareillage $\neq$ LQ Méthode
- Importance de « surveiller » les performances régulièrement des méthodes pour assurer le maintien des LQ

Merci de votre attention

ANNEXE 11

Analyse des alkylphénols et de leurs éthoxylats

M. François DAVID
Responsable Recherche et développements

SGS MULTILAB ROUEN

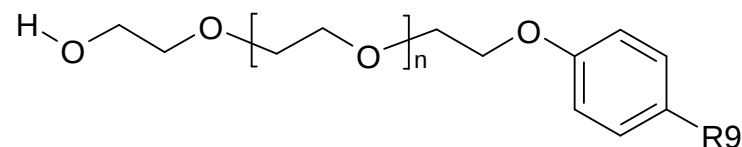
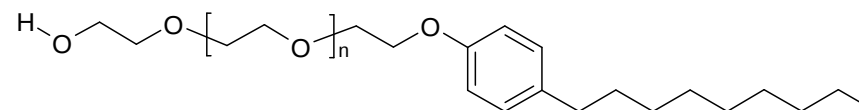
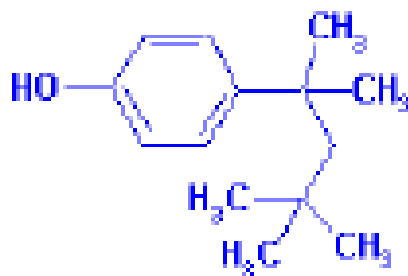
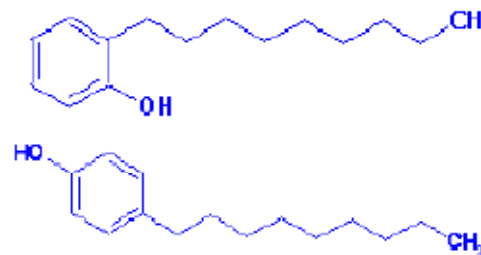
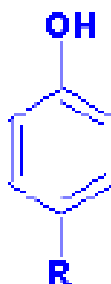
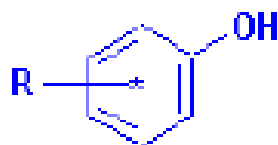
Technopôle du Madrillet
65 rue Ettore Bugatti – BP 90014
76801 Saint Etienne du Rouvray
Tél. : 02 35 07 91 80
Fax : 02 35 07 91 90

WHEN YOU NEED TO BE SURE



- Contexte de la circulaire RSDE
- Méthode développée au laboratoire
 - Choix de la méthode
 - Etapes critiques de la méthode
 - Blanc de manipulation
 - Etape de silylation
 - Interférents
- Cas des dépassements de limites de quantification
- Axes d'amélioration
 - LC/MS-MS
 - Automatisation
- Résultats d'inter calibration
- Conclusions

- Les nonylphénols et leurs éthoxylates sous toutes leur formes :



Contexte de la circulaire RSDE

- Annexe 5.2 : Prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses (14 juin 2010)

Famille	Substances	Codes CAS	Codes SANDRE ¹	LQ ^{II} à atteindre par substance par les laboratoires prestataires en µg/l Eaux Résiduaires
<i>Alkylphénols</i>	Nonylphénols	25154-52-3 84852-15-3	6598 = 1957 ^{II} + 1958	0.1 pour la somme des deux substances (1957 et 1958)
	NP1OE	26027-38-3 28679-13-2	6366	0.1* pour l'ensemble des substances
		27986-36-3		
	NP2OE	20427-84-3 27176-93-8 156609-10-8	6369	0.1* pour l'ensemble des substances
	Octylphénols	1806-26-4 140-66-9	6600 = 1920 + 1959	0.1 pour la somme des deux substances (1920 et 1959)
	OP1OE	2315-67-5	6370	0.1*
	OP2OE	2315-61-9	6371	0.1*

- Annexe 5 paragraphe 4 : Cas des alkylphénols

Dans le cas des alkylphénols, il est demandé de rechercher simultanément les nonylphénols, les octylphénols ainsi que les deux premiers homologues d'éthoxylates² de nonylphénols (NP1OE et NP2OE) et les deux premiers homologues d'éthoxylates² d'octylphénols (OP1OE et OP2OE). La recherche des éthoxylates peut être effectuée sans surcoût conjointement à celle des nonylphénols et des octylphénols par l'utilisation du projet de norme ISO/DIS 18857-2³.

- Contraintes demandées en fonction des Matières en Suspension (MES)
 - Si les MES sont strictement comprises entre 50mg/l et 250 mg/l, au moins trois extractions successives de l'échantillon brute doivent être réalisées.
 - Si les MES sont supérieures ou égales à 250 mg/l, l'analyse sera réalisée séparément la phase aqueuse et la phase particulaire après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

■ Analyse des alkylphénols accrédité COFRAC

- *Section Laboratoires – Accréditation n°1-0281*



Analyses physico-chimiques des eaux (100-1) :

EAUX RESIDUAIRES ET EAUX DOUCES (NATURELLES, DESTINEES A LA CONSOMMATION HUMAINE, DE PISCINES ET DE BAINADES)

OBJET	CARACTERISTIQUE MESUREE OU RECHERCHEE	PRINCIPE DE LA METHODE	REFERENCE DE LA METHODE	
Eaux résiduelles	Alkyls phénols : Octylphénol, octylphénol monoéthoxylate, octylphénol diéthoxylate, nonylphénol, nonylphénol monoéthoxylate, nonylphénol diéthoxylate	Dérivation, extraction SPE et dosage par GC/MS	ISO 18857-2	

Méthode développée au laboratoire

■ Choix de la méthode ISO 18 857-2 septembre 2009

- Indiqué dans les annexes de la circulaire.
- Méthode dosant tous les alkylphénols, les alkylphénols mono et di-éthoxylates.
- Donnée pour des échantillons non filtrés, limite donnée pour les MES dans la norme de 500 mg/l (limité à 50 mg/l selon les critères de la circulaire).
- Domaine de validité de la norme donnée à 0,005 µg/l à 0,2 µg/l pour le 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol (OP), et les composés mono- (OP1EO) et diethoxylate (OP2EO) et 0,03 µg/l à 0,2 µg/l pour les 4-nonylphenol (mélange d'isomères) (NP), et les composés mono-(NP1EO) and diethoxylate (NP2EO).
- Domaine de validité du laboratoire : de 0,1 µg/l à 1µg/l pour les OP/OP1EO/OP2EO et de 0,1 µg/l à 5µg/l pour les NP/ NP1EO/NP2EO.

Méthode développée au laboratoire

■ Choix de la méthode ISO 18 857-2 septembre 2009



- Méthode rapide par rapport aux extractions liquide-liquide
- Méthode utilisant peu de solvants
- Méthode automatisable

Méthode développée au laboratoire

■ Choix de la méthode ISO 18 857-2 septembre 2009



- Ajout d'étalon interne marqué au ^{13}C ajouté à l'échantillon:
 - 4 tert Octylphenol (ring $^{13}\text{C}_6$).
 - 4 tert Octylphenol monoethoxylate (ring $^{13}\text{C}_6$).
 - 4 tert Octylphenol diethoxylate (ring $^{13}\text{C}_6$).
 - 4(3,6-dimethyl-3-heptyl)phenol (ring $^{13}\text{C}_6$).
 - 4(3,6-dimethyl-3-heptyl)phenol monoethoxylate (ring $^{13}\text{C}_6$).
 - 4(3,6-dimethyl-3-heptyl)phenol diethoxylate (ring $^{13}\text{C}_6$).
- Silylation au MSTFA et injection en Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Méthode développée au laboratoire

■ Choix de la méthode ISO 18 857-2 septembre 2009

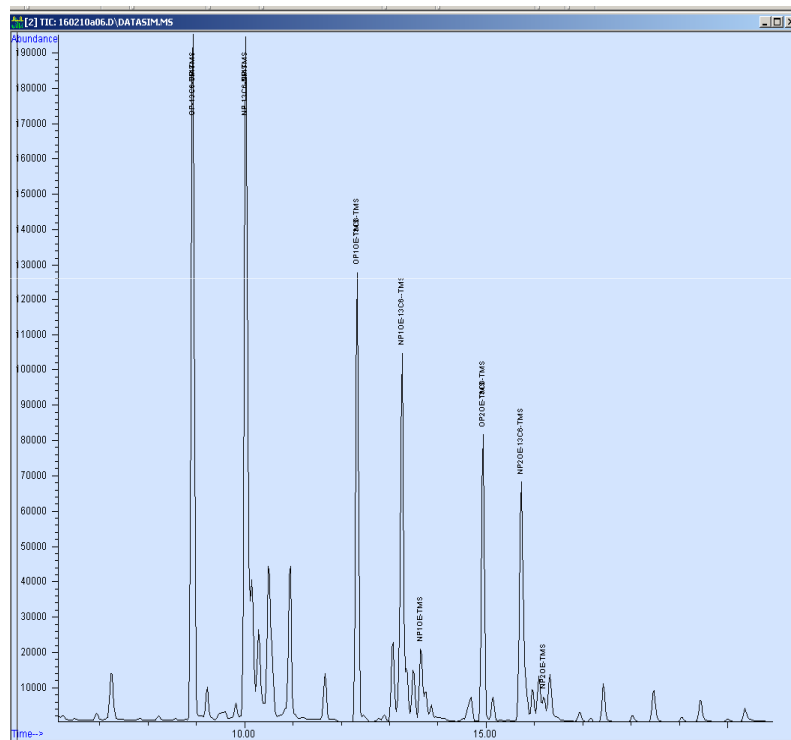
- Quantification sur les ions spécifiques :
 - Pour les analytes :

Composés	OP-TMS	NP-TMS	OP10E-TMS	NP10E-TMS	OP20E-TMS	NP20E-TMS
Acquisition en SIM sur les ions	207	207	251	251	295	295
	208	221	252	265	366	309
	278	193	322	307	296	351

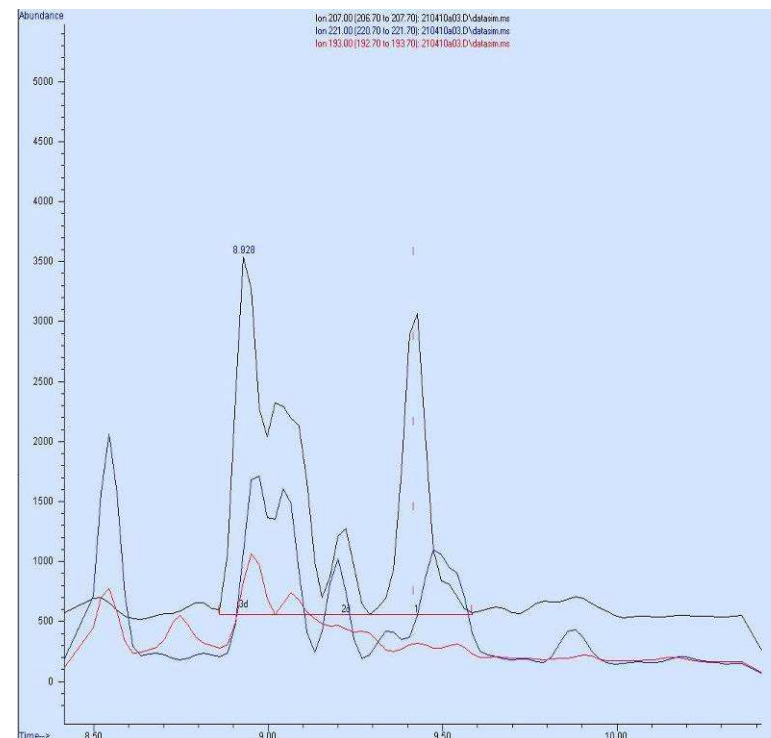
- Pour les étalons internes :

Composés	OP- ¹³ C ₆ - TMS	NP- ¹³ C ₆ - TMS	OP10E- ¹³ C ₆ - TMS	NP10E- ¹³ C ₆ - TMS	OP20E- ¹³ C ₆ - TMS	NP20E- ¹³ C ₆ - TMS
Acquisition en SIM sur les ions	213	227	257	271	301	315
	214	269	328	313	213	357
	284	298	213	342	372	386

- Choix de la méthode ISO 18 857-2 septembre 2009
 - Exemple de chromatogrammes :



Chromatogramme d'un étalon à 100 ng/ml solution étalon pour les octaphénols et 500mg/ml pour les nonylphénols en TIC.



Chromatogramme d'un étalon 5 ng/ml de 4-nonylphénol sur les ions spécifiques.

- Choix de la méthode ISO 18 857-2 septembre 2009
 - Modification apportée à la norme :

	ISO 18857-2	MO-0357	Intérêt
Etalon interne Gamme étalon	Stock solution et working solution pour préparer la gamme	Working solution commerciale prête à l'emploi	Pas de pesée et dilution intermédiaire : impact sur l'incertitude et erreurs potentielles
Rinçage SPE	H ₂ O acidifiée	H ₂ O milliQ	Modification de la norme car élution de l'acide avec l'acétone et destruction des colonnes GC
Séchage cartouche	Séchage N ₂ 500 mL /min pdt 1 H	Séchage N ₂ 1,5 bar + pompe pdt 45 minutes	Séchage renforcé (Etape critique de la manipulation car l'eau épuise le réactif (MFTFA))
Elution	1 mL d'acétone : équilibrage 10 min puis élution 1x5 mL d'acétone	6 mL d'acétone pour équilibrage, robinet fermé jusqu'à imprégnation totale de la colonne et ouverture pour élution	Meilleur équilibrage et adaptation aux 500 mg de phase (les 1mL d'équilibrage de la norme sont pour des cartouches de 200mg)

Méthode développée au laboratoire

■ Etapes critiques de la méthode : Blanc de manipulation

- Blanc de manipulation

- De façon générale, il y a possibilité de pollution aux alkylphénols dès qu'il y a des plastiques. Plus ils sont souples et plus la probabilité de pollution est grande surtout aux teneurs que nous recherchons.
- De nombreuses publications ont déjà annoncés des teneurs trouvés dans divers matériaux et produits chimiques.
- Nous citerons pour exemple quelques résultats d'une publication de M. A Fernandes, C Charlton and M Rose, « REPORT FD 04/17: Method development for the analysis of nonylphenol in different types of food packaging », Central Science Laboratory (DEFRA), Sand Hurton, YORK, North Yorkshire

■ Etapes critiques de la méthode

Table 4: Testing the developed method analysis with some samples of packaging.

Material Type	Sub-Type	Sample type	Concentration µg/g	Recovery (%)
Polyolefins and co-polymers	PE (HDPE)	Dairy drink container	< 0.026	102
	hard PP	Baby first years cup	0.049	100
	PE (LDPE)	Clingfilm (non-PVC)	0.061	102
	clear PP	Snack pots	0.049	95
Polystyrene and co-polymers	HIPS	Fish trays, Hard PS film	265	80
	EPS	Fish trays, Expanded PS	0.073	48
	PS buta co-poly	Icc-tray (butadiene co-polymer)	64.2*	112*
	PS buta co-poly	Filter coffee holders duplicate	< 0.026	72
Polyesters and co-polymers	hard PET	Water container	< 0.026	53
	film PET	Roasting bag	< 0.026	50
	PEN	not available		
Chlorinated polymers and co-polymers	PVC film	All purpose clingfilm	287	107
	PVdC	Hard pvc	< 0.026	85
	Vinyl Acetate	Bread bag	1.423*	177*
	Vinyl Acetate	Wine stopper duplicate	0.499	60
Polyamides	Nylon	Fish container	0.108	73
	Nylon	Roasting bag duplicate	0.067	93
Polycarbonate	PC	Baby feeding bottle	0.311	88
Cellulose and cellulose esters	RCF	Fudge wrapper	0.094	50
	RCF	Cough sweet wrapper duplicate	0.245	95
Thermoset phenolic polymers	MF	Melamine	< 0.026	71
	PF	not available		
Rubbers	rubber latex	Baby natural latex teats	0.394	73
	synthetic r	Wine stopper duplicate	0.363	98
	synthetic r	Silicone teats	0.062	82
Papers	paper	Greaseproof paper,	0.04	98
	coated paper	Paper coffee cup	0.037	98

* Estimated value due to co-extracted interference on ¹³C internal standard. Likely to be underestimate.

■ Etapes critiques de la méthode : Blanc de manipulation

- Nécessité de suivre tous les réactifs, la verrerie et les systèmes d'analyses.
 - Un blanc de manipulation qui reprend toute la manipulation pour chaque série d'analyses (1 tous les 11 analyses).
 - Un blanc de réactif reprenant la manipulation à partir de la silylation.
 - Un blanc de solvant entre chaque injection d'échantillon afin de contrôler la chaîne de mesure.
 - Les blancs doivent être inférieurs à la limite de quantification.
 - Les blancs de manipulation sont corrigés du résultat.

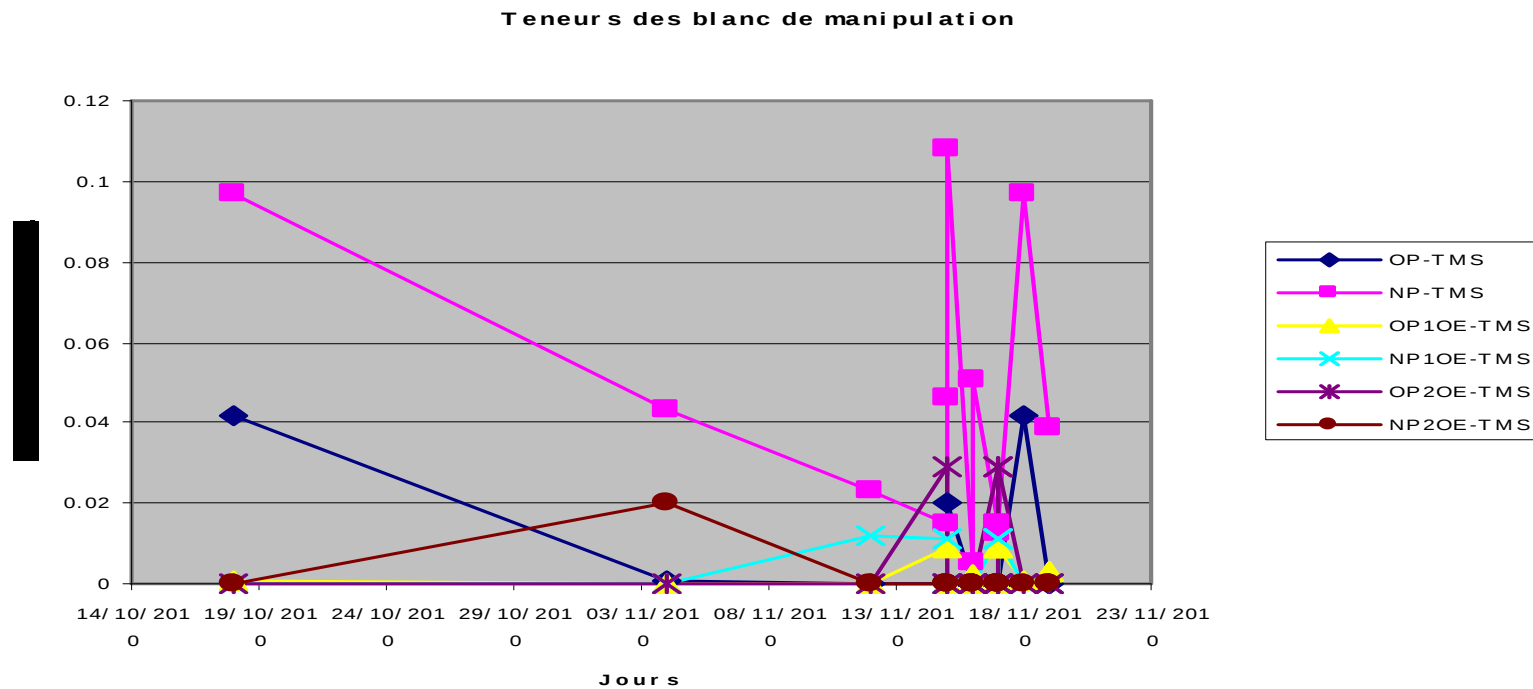


Méthode développée au laboratoire

■ Etapes critiques de la méthode : Blanc de manipulation en µg/L

Date	OP-TMS	NP-TMS	OP10E-TMS	NP10E-TMS	OP20E-TMS	NP20E-TMS
18/10/2010	0.042	0.097	0.001	0.000	0.000	0.000
04/11/2010	0.001	0.043	0.000	0.000	0.000	0.020
12/11/2010	0.000	0.023	0.000	0.012	0.000	0.000
15/11/2010	0.000	0.015	0.009	0.011	0.029	0.000
15/11/2010	0.000	0.046	0.000	0.000	0.000	0.000
15/11/2010	0.020	0.108	0.000	0.000	0.000	0.000
16/11/2010	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
16/11/2010	0.000	0.051	0.002	0.000	0.000	0.000
16/11/2010	0.000	0.051	0.002	0.000	0.000	0.000
17/11/2010	0.000	0.015	0.009	0.011	0.029	0.000
17/11/2010	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
17/11/2010	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
17/11/2010	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
17/11/2010	0.000	0.015	0.009	0.011	0.029	0.000
18/11/2010	0.042	0.097	0.001	0.000	0.000	0.000
19/11/2010	0.000	0.039	0.003	0.000	0.000	0.000
19/11/2010	0.000	0.039	0.003	0.000	0.000	0.000

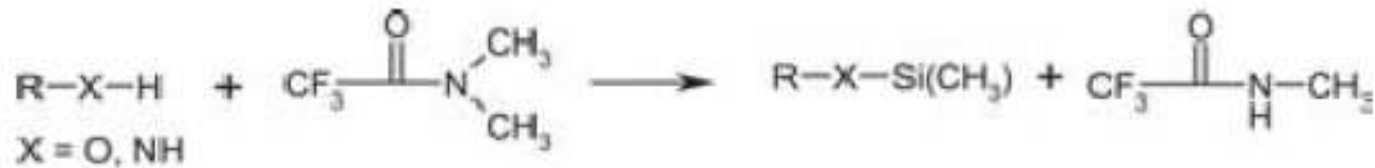
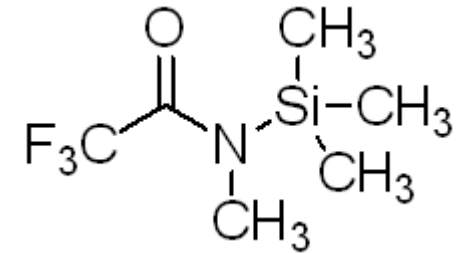
■ Etapes critiques de la méthode : Blanc de manipulation



Méthode développée au laboratoire

■ Etapes critiques de la méthode : Silylation

- Silylation des alkylphénols au MSTFA (N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)



- Réagit avec l'eau ou tout interférent ayant des fonctions OH...
- Compétition entre réactions



Méthode développée au laboratoire

■ Etapes critiques de la méthode : Interférents

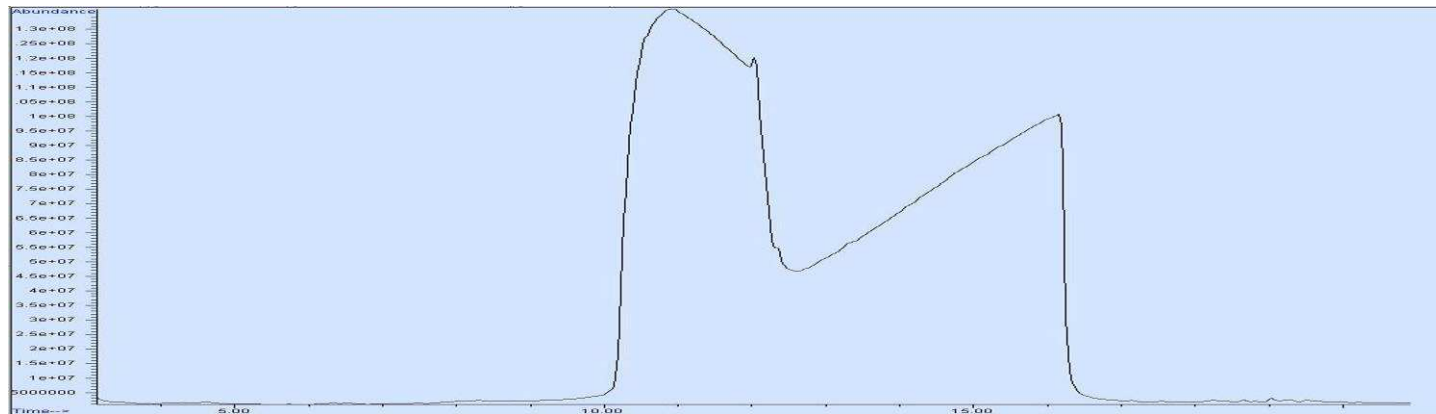
- Méthode adaptée pour des eaux propres.
- Remarque dans la méthode exprimant le fait qu'il faille diminuer les prises d'essai sur des échantillons de rejets.
- Problèmes d'intégration sur les basses teneurs surtout sur les coupes type nonylphénols lorsque la ligne de base est bruiteuse.
- Diversité des familles d'interférents en fonction des industries.

■ Etapes critiques de la méthode : Interférents

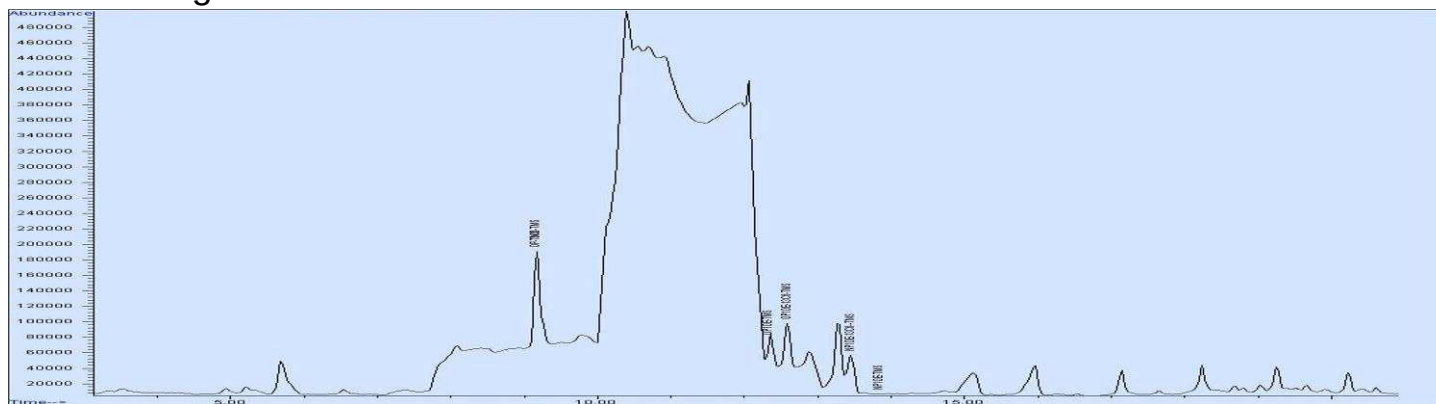
- Etude de cas : Rejet industriel
 - MES : 37 mg/L.
 - DCO : 4250mg/L.



■ Etapes critiques de la méthode : Interférents



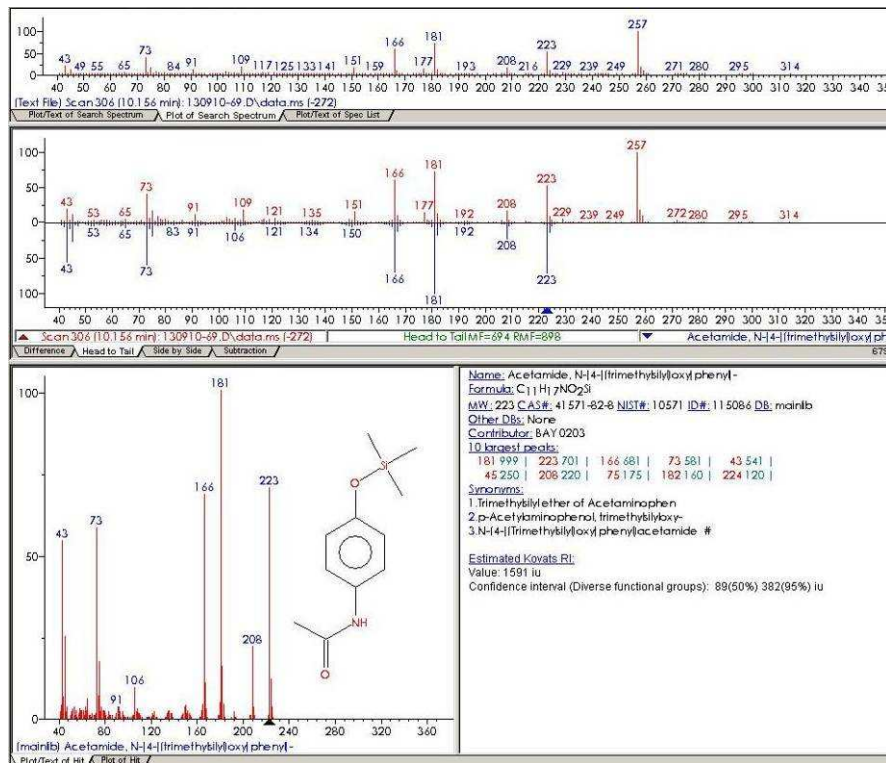
Chromatogramme en TIC



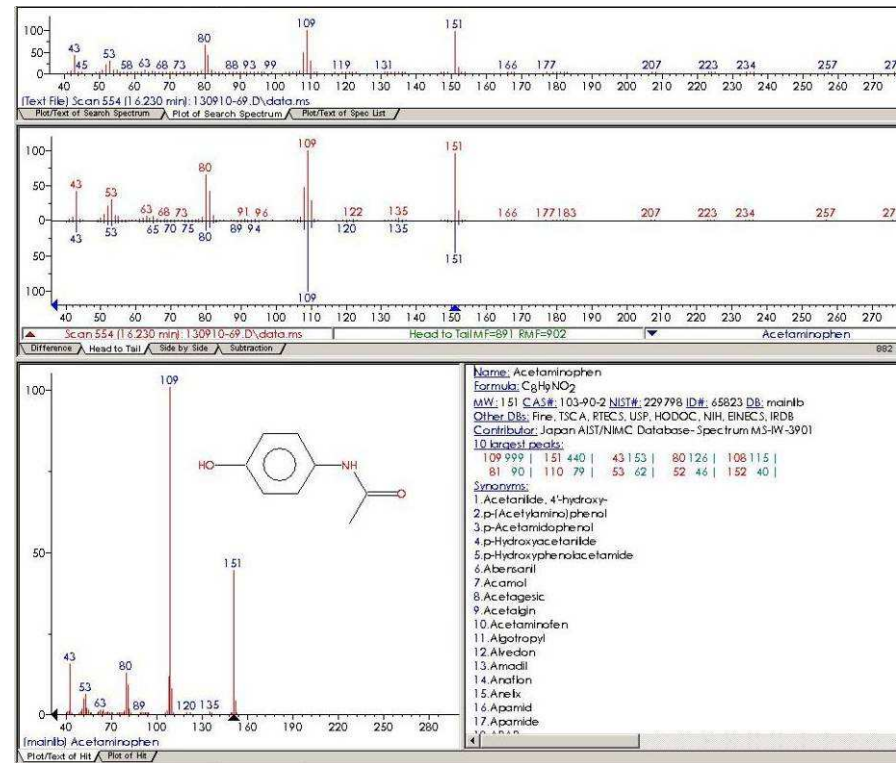
Chromatogramme en SIM

Méthode développée au laboratoire

- Etapes critiques de la méthode : Interférents
 - Identification des interférents



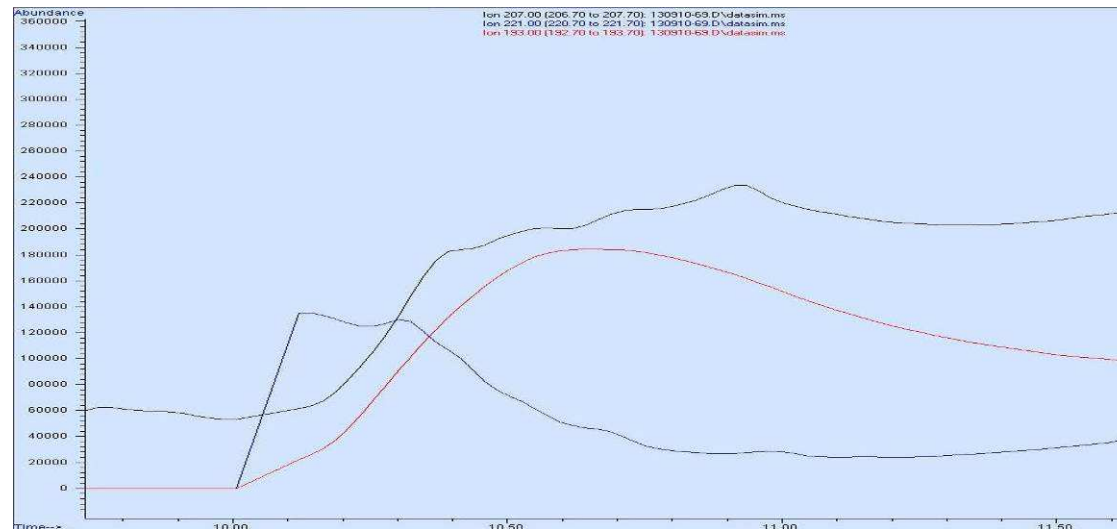
Premier pic



Deuxième pic

Méthode développée au laboratoire

- Etapes critiques de la méthode : Interférents
 - Chromatogramme inexploitable sans purification et dilution



Zoom sur le chromatogramme en SIM pour le 4-nonylphenol

- De plus, nous n'avons pas d'information sur le taux de conversion de la silylation

Cas des dépassements de limites de quantification

- Envoi du courrier justifiant cette augmentation de limite de quantification
 - Descriptif de la méthode.
 - Descriptif des problèmes :
 - » Problème d'interférents sur les analytes et les étalons internes.
 - » Problème de limite de détection.
 - Dérogation de la méthode.
 - Conclusion sur les résultats d'analyses et le dépassement de limite de quantification.

Cas des dépassements de limites de quantification

- Envoi du courrier justifiant cette augmentation de limite de quantification

DOSAGE DES ALKYLPHENOLS ECHANTILLON RN10-06636.001 (EV10-13164.001)

I. Principe de la méthode :

➤ Texte de référence :

ISO 18857-2:

Water quality- Determination of selected alkyls phenols-

Part 2: Determination of alkyls phenols, alkyls phenol ethoxylates and bisphenol A- Method for non- filtered samples using solid phase extraction and gas chromatography with mass selective detection after derivation.

➤ Méthode validée : MO-035/B

Cette méthode permet de doser les Alkyls Phénols, Alkyl phénol éthoxy/ates dans les eaux de consommation, les eaux de surface souterraines et les eaux résiduaires non filtrées

- Nb : (*) Attention (selon l'annexe 5 de la circulaire PSDE).
- si $50 < \text{MES} < 250 \text{ mg/l}$, alors l'extraction liquide - liquide est requise.
- si $\text{MES} \geq 250$ alors analyser séparément la phase aqueuse et la phase particulière.

La présente méthode a été validée sur eau résiduaire dont la MES est < 50 (*) mg/L (matrice soumise à l'accréditation).

Les analytes couverts par cette méthode lors de la validation sont :

Analyte	Formule	Abbréviation	CAS* -Nu
4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$	OP	140-56-9
4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol monoethoxylate	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$	OP ₁ EO	not available
4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol diethoxylate	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$	OP ₂ EO	not available
4-nonylphenol (mixture of isomers)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	NP	84852-15-3
4-nonylphenol monoethoxylate (mixture of isomers)	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$	NP ₁ EO	not available
4-nonylphenol diethoxylate (mixture of isomers)	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3$	NP ₂ EO	not available

La limite de quantification de cette méthode validée est de :

Analyte	LQ en µg/l	Teneur étudiée en validation en µg/l
OP/OP ₁ EO/OP ₂ EO	0,1	0,02 - 0,1 - 1
NP/ NP ₁ EO/NP ₂ EO	0,1	0,1 - 0,5 - 5

III. Analyse en GC/MS

Analyse des extraits en GC/MS. Quantification en étalonnage interne par ajout dans la gamme et dans les extraits d'un mix de 6 étalons internes.

L'acquisition est réalisée en SIM (Single Ion Monitoring) sur 3 ions. La quantification est réalisée sur un ion. Les deux autres qualifieurs permettent de s'assurer de l'identité du composé et de s'affranchir de faux positifs.

IV. Echantillon RN10-06636.001

- Une première préparation a été réalisée selon notre protocole analytique c'est-à-dire à partir d'une prise d'essai de 20mL d'échantillon.

Lors de l'analyse en GC/MS, la réponse des étalons internes des familles des nonylphénols et des octylphénols (et donc celle des composés d'intérêt associés), s'est avérée être masquée par des interférents très importants (composés type Paracétamol, ...)

Cette analyse ne peut techniquement être exploitée sans risquer de rendre des résultats faussement négatifs (taux de recouvrement trop faibles).

Notre méthode prévoit dans ce cas :

« NB : Dans le cas d'échantillons chargés en d'autres composés pouvant interférer avec la silylation (voir en « full scan »), telles que des matières actives, acides gras ou toute autre molécule critique au vu de l'expérience de l'analyste, alors la prise d'essai est réduite (en théorie 20mL, pouvant aller jusqu'à 2 mL (cette dérogation est spécifiée sur l'IM-0291 et la LQ augmentée en conséquence ».

-Une deuxième préparation a donc été réalisée avec une prise d'essai de 2 mL et avec une étape de purification afin de diminuer l'effet matrice.

Cette préparation ne peut pas être exploitée, l'effet matrice est toujours trop important.

- Une troisième préparation a donc été réalisée avec une prise d'essai de 0.2 mL et avec une étape de purification afin de diminuer l'effet matrice.

Les résultats obtenus sont enfin exploitables sauf pour l'octylphénol qui est toujours masqué par une interférent.

Cette diminution de la prise d'essai impacte directement sur les limites de quantification :

- la limite de quantification des nonylphénols et éthoxylates passe de 0.1 µg/L à 5 µg/L

Cas des dépassements de limites de quantification

- Proportions des dépassements de limites de quantification :
- Depuis 2010 à fin décembre, le laboratoire a traité 1845 analyses d'alkylphénols.
- 20 dépassements de limites.
- Soit 1,1% de dépassement.

■ Amélioration des purifications après l'extraction

- Utilisation de toutes sorte de phases

- Essais sur silice
- Essais sur alumine
- Essais sur colonne NH₂ ...

- Essais à prévoir en GC/MSMS

- Diminution du bruit.
- Meilleure spécificité.



Axes d'amélioration

■ Essai en LC / MSMS

- Analyse directe sans silylation.
- Bonne sensibilité.
- Ne résout pas les problèmes d'interférents.
- Résout les problèmes d'intégration de coupes de 4-nonylphénol.

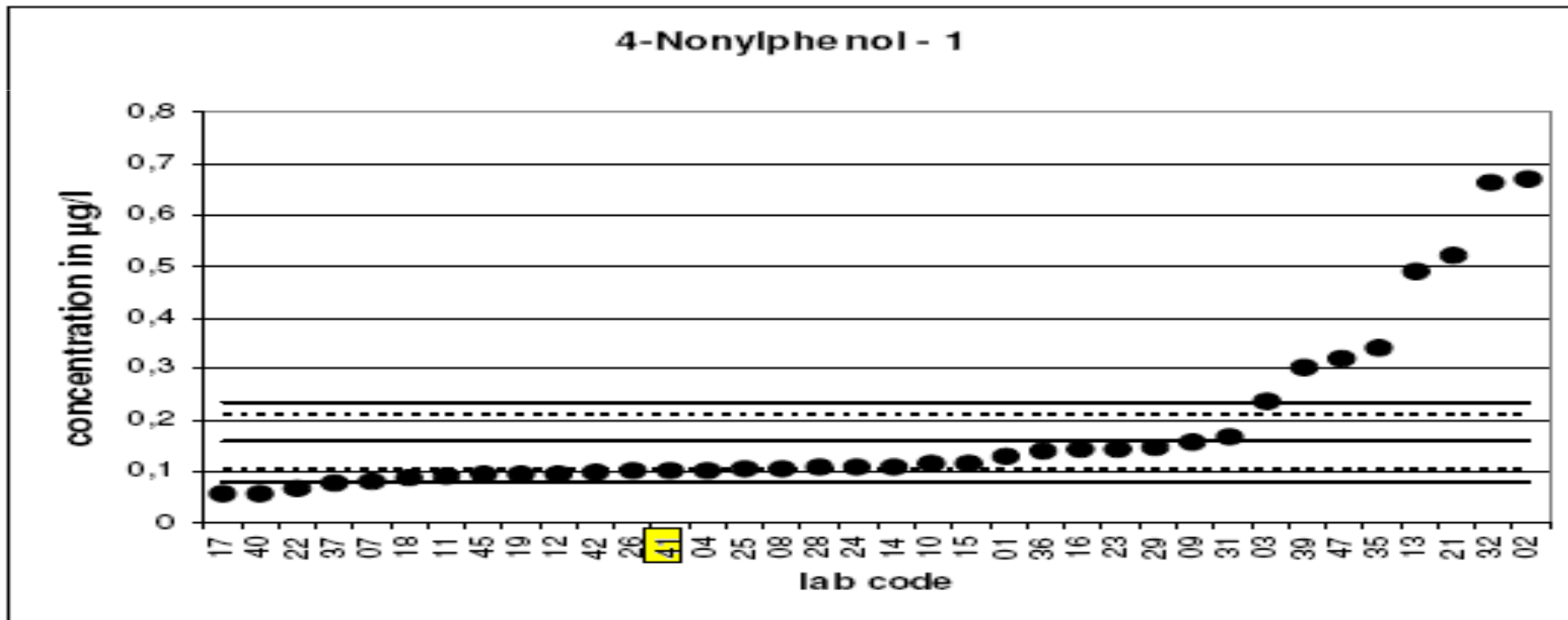


- Résultats de l'inter-calibration: PT-WFD proficiency test in the framework programme 2010 : EU WFD - Alkylphenols and Bisphenol-A relevant to the WFD in Surface Waters.

- Eau de surface de rivière (de la rivière Ruhr, prélevée à Muelheim)
- Résultat du laboratoire SGS Multilab Rouen à l'intercalibration :

Code	Parameter/Dimension	Sample	assigned value	lab result	assessment	valid	method	Z(U)-score	evaluation
41	4-Nonylphenol µg/l	41-I	0.742	0.646	+	J	04-Other	-0.5	successful
41	4-Nonylphenol µg/l	41-II	0.1579	0.099	+	J	04-Other	-1.5	successful
41	4-Nonylphenol µg/l	41-III	0.3272	0.3035	+	J	04-Other	-0.3	successful
41	Octylphenol µg/l	41-I	0.1725	0.182	+	J	04-Other	0.2	successful
41	Octylphenol µg/l	41-II	0.6556	0.685	+	J	04-Other	0.2	successful
41	Octylphenol µg/l	41-III	0.06787	0.072	+	J	04-Other	0.2	successful
41	Bisphenol-A (BPA) µg/l	41-I	0.08147	0.0523	+	J	04-Other	-1.4	successful
41	Bisphenol-A (BPA) µg/l	41-II	0.3594	0.1655	-	J	04-Other	-2.2	questionable
41	Bisphenol-A (BPA) µg/l	41-III	0.4682	0.2285	+	J	04-Other	-2	successful

- Résultats de l'inter-calibration: PT-WFD proficiency test in the framework programme 2010 : EU WFD - Alkylphenols and Bisphenol-A relevant to the WFD in Surface Waters.
 - Tendance des résultats pour l'échantillon à la teneur assignée de 0.1579 µg/L de 4 nonylphenol :



- Méthode performante pour des eaux propres.
- Méthode délicate pour les eaux de rejet chargées.
- La préparation de l'échantillon reste la partie la plus importante de la manipulation.
- Vigilance sur les sources de contaminations.
- Problématique identique aux phtalates.

- Merci de votre attention.



ANNEXE 12

Caractérisation de la teneur globale en matière organique

DCO vs. ST-DCO



Peut-on utiliser indifféremment l'une ou l'autre des mesures pour caractériser un échantillon ?

DCO

Paramètre dont la valeur correspond au **résultat de la mise en œuvre** de la norme NF T90-101

ST-DCO

Paramètre dont la valeur correspond au **résultat de la mise en œuvre** de la norme NF ISO 15705

Équivalence des résultats ?

1. Comparer les protocoles
2. Comparer des données

Comparaison des protocoles DCO & ST-DCO

DCO

- Ébullition à reflux,
 - Pendant 2 heures,
 - 10 ml
 - milieu H_2SO_4 ,
 - en présence de dichromate de potassium,
 - sulfate d'argent (*catalyseur d'oxydation*)
 - sulfate de mercure (II) (*complexer Cl^-*)
- Refroidissement
- Titrimétrie de l'excès de dichromate avec une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium
 - Avec indicateur ou
 - Par potentiométrie.
- Calcul de la DCO à partir de la quantité de dichromate de potassium réduite.

ST-DCO

- Ébullition à reflux,
 - 150 °C pendant 2 h $\pm 10 \text{ min}$,
 - 2,00 ml $\pm 0,02 \text{ ml}$
 - milieu H_2SO_4 ,
 - en présence de dichromate de potassium,
 - sulfate d'argent (*catalyseur d'oxydation*)
 - sulfate de mercure (II) (*complexer Cl^-*)
 - Refroidissement
 - Mesure :
 - de l'absorbance à 600* nm avec comparaison à étalonnage ou lecture directe
 - Titrimétrie avec indicateur
- * Ou à 348 nm, ou à 440 nm

Comparaison des protocoles DCO & ST-DCO



DCO

Interférences / limitations :

• Réaction chimique :

- $\text{Cl}^- > 3\text{g/L}$
- Hydrocarbures aromatiques et pyridine
- COV
- Chaines ramifiées

ST-DCO

Interférences / limitations :

• Réaction chimique :

- $\text{Cl}^- > 1\text{g/L}$
- Hydrocarbures aromatiques et pyridine
- COV

• spectrométrie :

- Coloration de l'échantillon
- Mn, suivant la gamme
- Turbidité après digestion

« Des essais détaillés ont donné une bonne comparaison entre la présente méthode et la méthode de l'ISO 6060.

Cependant, on ne peut pas admettre que cette méthode est comparable, dans tous les cas, à la méthode de l'ISO 6060 sans effectuer des essais, en particulier lorsqu'il est difficile d'obtenir un échantillon représentatif de 2 ml (par exemple les échantillons à teneur élevée en matières en suspension) »



17 janvier 2011

Journée d'échanges laboratoires
« analyse des rejets canalisés » - M.P. Strub



Sources exploitées

- Pratique Cemagref :
 - **Études ST-DCO CEMAGREF**
 - Duchène et Ridet (1994). Carbone et azote réfractaire à l'épuration biologique. Info technique 96 (6), 8 p.
 - Ridet, Deronzier, Derlet (2001). Mesure de la DCO d'un échantillon par la méthode dite « Micro », 4 p.
 - **Études ST-DCO Agence**
 - Adour-Garonne (1996). Evaluation d'une méthode commerciale d'analyse de la D.C.O, comparaison avec la méthode normalisée AFNOR, 31 p.
- AGLAE
 - **Essai 10M2.2**
 - eau brute de STEP urbaine MES 138 +/- 3, COT 46 +/- 5, COD 23 +/-2, DCO ~ 300 mg/l
 - **Essai 10M1B2**
 - Eau naturelle filtré à 2 mm valeur cible ~ 35 mg/L + exploitation des 4 années antérieures
- SGS
 - **Mise en œuvre simultanée dans le cadre d'échantillons RSDE**

Études ST-DCO CEMAGREF

deux gammes testées (EUB):

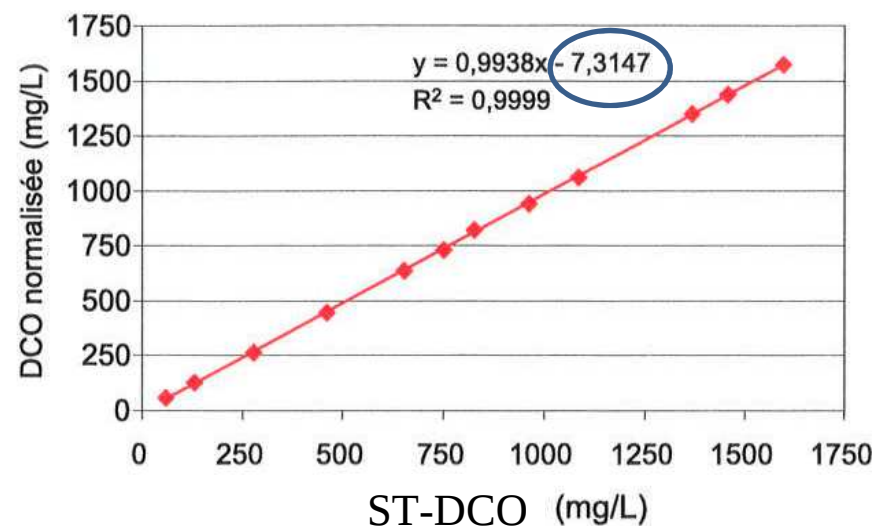
- 100-1 500 mg/L
- 20-150 mg/L

Étape indispensable = Broyage

- Turax ®
- 30 s. à vitesse minimale,
Mais contrepartie:
 - perte de 2 à 3% de la DCO !

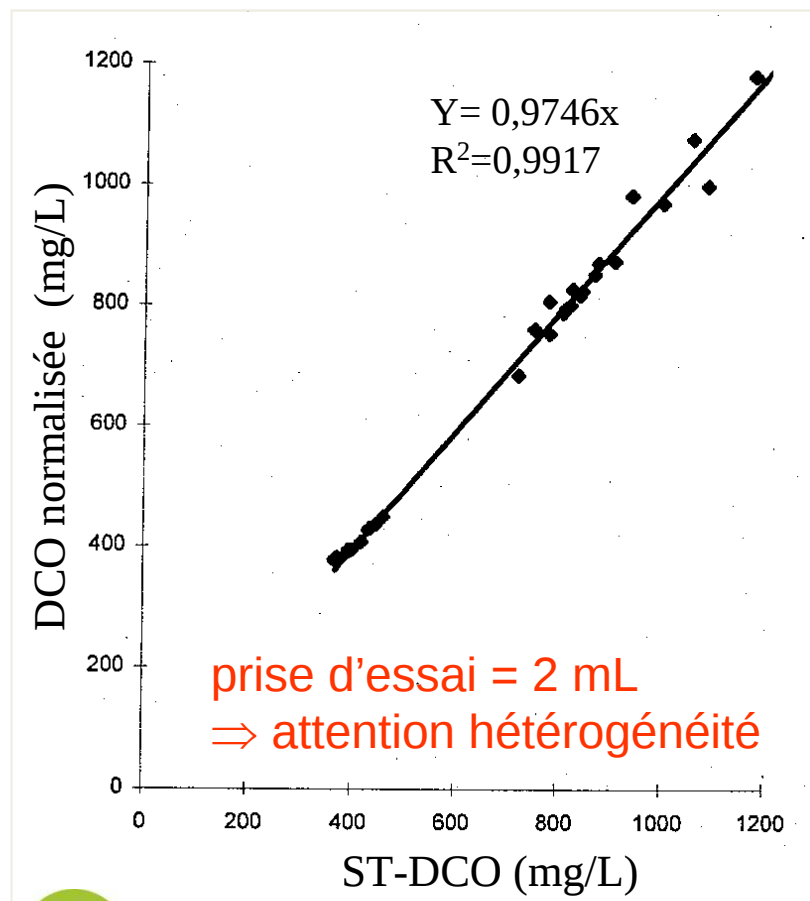
Respecter date péremption kit
(§ cf. 6.7 norme ST-DCO) !

DOMESTIQUE



Études ST-DCO AE-AG

PAPETERIE

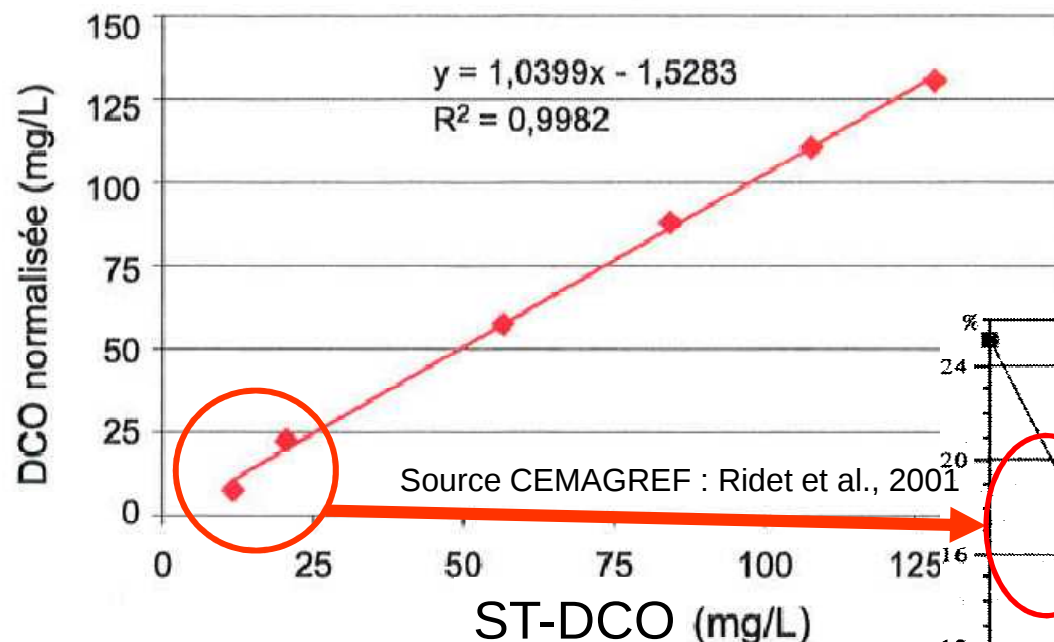


- Papeterie : 100 -4000 mg/L
- Pâte à papier : 250-500 mg/L
- Laiterie : 200 – 1500 mg/L
- Fromagerie : 30-3500 mg/L
- Agro : 30-1200 mg/L
- Tannerie : 1000-6000 mg/L
- Blanchisserie 30-1500 mg/L
- STEP urbaine : 34 à 2300 mg/L

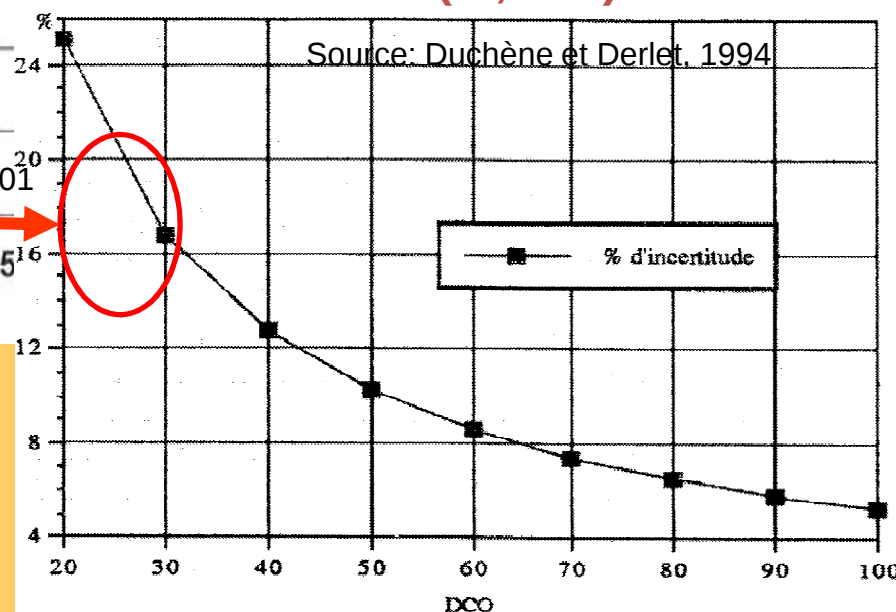
- DCO <100 :
 - écart < 10% pour 65% des mesures,
 - < 20 % pour 85% des mesures (cumulé)
 - DCO >100 :
 - écart < 10% pour 88 % des mesures
 - STEP urbaine : écart de 0 à ± 24 % d'écart
- EIL MEDD (1994, abs. MES, synth): corrélation

bonne corrélation au dessus de 100 mg/L
plus aléatoire en dessous
« conseils à respecter »
nécessaire formation des agents

Étude Cemagref – eaux traitées



Incertitude (% , k=1)



- Pourcentage d'incertitude en fonction de la DCO

Valeur < 30 mg/L affichée par spectro :
réellement pertinente ?
→ À remplacer par mesure du carbone
organique dissous ?

Idem date péremption kits à respecter !

Étude AGLAE –eaux brutes

- ***Essai 10M2.2 :***

- eau brute de STEP urbaine 143 participants
- MES 138 ± 3 , COT 46 ± 5 , COD 23 ± 2
- DCO : 281 ± 4 (étendue : 217 à 319 IC₉₉ : 235-325) R% =5,5
- ST DCO : 289 ± 10 (étendue : 145 à 380, IC₉₉ : 200-380) R%=10
- 18 « couple AA » /143 participants

Étude AGLAE –eau naturelle

- ***Essai 10M1B2 :***

- Eau naturelle filtré à 2 mm, valeur cible ~ 35 mg/L
- $CV_R DCO = 2 \times CV_R ST-DCO$: indique que on est plus près de la LQ pour la DCO que pour la ST-DCO
- NF T90-101 : Potentiométrie plus répétable
- 4 essais précédents : gamme 35-65 mg/L, ST-DCO systématiquement < DCO
- Pas de corrélation sur EN (même lot, même labo) sur une eau de valeur typique 40 (35 pour ST)

Dans le cadre du RSDE : étude **SGS**

Résultats comparables si:

- kits spécifiques selon la matrice traitée
 - Eaux dites propres : 10-150 mg O₂/l
 - Eaux faiblement polluées : 15-300 mg O₂/l
 - Eaux chargées et/ou Industrielles : 300-3 500 mg O₂/l
- norme NF T90-101 pour effluents très chargés en MeS et/ou présentant une coloration interférente à la photométrie

Dans le cadre du RDSE...

DCO

- Réalisée sur eau traitée
 - corrélation moindre
- Assurer la représentativité de fonctionnement de l'installation
 - Méthode/RSDE $\equiv$ méthode/autosurveillance

Aucune exploitation des données DCO
(hors représentativité du prélèvement),

ni sur un secteur d'activité,
ni sur une zone géographique

Aller plus loin ?

Sur le plan technique

- Dans le cadre des commissions AFNOR T91B, ISO TC147, à partir des données collectées auprès de volontaires

Sur le plan réglementaire

- NF ISO 15705 autorisée en auto-surveillance avec recalage périodique vs. NF T90-101
- Évolution vers le COT ou le COD ?

L'enquête a été diffusée par voie électronique à tous les participants au cours de la semaine suivant la rencontre. Sur 74 réponses potentielles, 19 réponses ont été reçues, 17 émanant de laboratoires et 2 de prescripteurs.

1. PUBLICITE ET PERTINENCE DE LA REUNION

6 participants avaient été informés de la tenue de la rencontre en effectuant des recherches sur internet. Les 13 autres répondants ont fait partie de la diffusion circulaire de la plaquette d'information faite aux participants des séminaires organisés précédemment par AQUAREF.

Tous estiment que cette rencontre leur a été utile, et souhaitent la reconduction sur un rythme régulier, annuel (10) voire semestriel (9).

2. THEMATIQUES SUGGERES

Pas moins de 15 thématiques, regroupées dans le tableau 1, ont été suggérées pour élargir le champ des travaux menés sur les rejets par les SGT concernés.

Tableau 1 : thématiques suggérées

Thématique	intérêt	nombre de citations	regroupement
LQ (aspects régaliens)	15	3	A
LQ (aspects techniques)	10	2	B
Prélèvement	16	3	C
Préparation des évolutions réglementaires	9	2	D
Informations sur les évolutions réglementaires	26	6	A
Température	10	2	C
Rendez vous régulier sur des sujets suggérés par les laboratoires	5	1	D
Analyse des substances	24	6	B
Stabilité transport	8	2	C
Retour d'expérience RSDE	23	4	E
mise en pratique des prescriptions	7	2	E
substances émergentes	6	2	B
Médicaments	4	1	B
Échantillon brut	4	1	A B E
Écoute terrain	3	1	D

Certaines ont été regroupées car relevant du même questionnement, exprimé dans chaque cas à l'aide d'un vocabulaire différent. Elles ont été priorisées en prenant en compte le nombre de citations, ainsi que le rang de citation dans les préoccupations du répondant. Le tableau 2 en présente la synthèse.

Tableau 2 : synthèse des thématiques

Thématique	score d'intérêt
Analyse des substances : LQ, substances émergentes, médicaments	55
LQ (aspects régalien), informations sur les évolutions réglementaires	50
Prélèvement, température, stabilité au transport	41
Retour d'expérience RSDE, mise en pratique des prescriptions	36
Préparation des évolutions réglementaires, écoute terrain, rendez vous régulier sur des sujets suggérés par les laboratoires	21

Il ressort que l'**analyse des substances** est la principale préoccupation des laboratoires : amélioration des performances, élargissement de l'éventail des substances. Certaines facettes de cette thématique font déjà l'objet de travaux impliquant les laboratoires, en particulier au travers de groupes de normalisation dédiés : analyse des résidus médicamenteux, LQ (au travers des matrices représentatives pour la validation). Cette préoccupation pourra néanmoins donner lieu à l'organisation de journées techniques dans le cadre du SGT 8, en s'appuyant sur les libérables du programme AQUAREF 2010 relatifs aux substances émergentes et aux méthodes d'analyse DCE compatibles.

Les sujets de **prélèvement et de préservation des échantillons** font déjà l'objet des travaux des SGTs 1 à 5 : les laboratoires qui ont exprimé la volonté de participer à des travaux sur ce thème seront contactés par les animateurs des SGTs pertinents.

La préoccupation de l'analyse des substances est suivie de très près par l'expression à la fois du souhait de se maintenir informé des **évolutions réglementaires** et de la difficulté à le réaliser. Au travers des visites dans les laboratoires agréés, AQUAREF avait déjà constaté l'aspect laborieux de la recherche d'informations réglementaires pour les laboratoires. Le site d'information TEXTEAU est peu connu, et son arrêt ne permettra plus de s'appuyer sur ce canal pour diffuser l'actualité réglementaire des milieux aquatiques. Le besoin reste néanmoins à satisfaire, sous une forme à définir, à laquelle des réunions périodiques pourraient contribuer.

En particulier, une réunion d'information, telle que celle organisée le 29 janvier 2010 à l'occasion de la publication de la circulaire RSDE II, pourrait favoriser l'implication des laboratoires prestataires. De manière analogue, la structuration du **retour d'expérience** sur le déroulement de l'opération pourrait favoriser l'harmonisation de celui-ci et faciliter la préparation de la surveillance pérenne.

En effet, sous des formes variées, les laboratoires expriment leur souhait d'être associés à la **préparation des évolutions réglementaires**, afin d'avoir la possibilité de mettre en perspective de manière précoce les exigences de donneurs d'ordres avec les possibilités techniques et les coûts induits. Ce volontarisme affiché est toutefois à tempérer de la difficulté à mobiliser dans un temps court constatée lors de l'enquête menée en mars

2010 au sujet des LQ possibles dans les rejets pour la révision de l'agrément des laboratoires.

Enfin, le sujet « échantillon brut » nous semble être une thématique qui sera abordé dans plusieurs voies, aussi bien celles à connotation analytique, pour l'harmonisation des réponses techniques, que les échanges à visée d'information réglementaire.

