ESSAIS INTERLABORATOIRES

OPERATIONS DE PRELEVEMENTS

Attention : *au-delà du 10/2/2012 , vérifier à l'aide du réseau, la validité du présent document papier.*

Nota : *ce document a été émis et est géré par DRC-CARA-CIME*

Opérations de prélèvements

Organisation d'un essai d'intercomparaison sur le prélèvement automatisé en rejet canalisé

Organisateurs : INERIS, LNE

Coordonnateur technique : B. LEPOT (INERIS) *(03.44.55.68.14)*

INERIS

Parc technologique Alata

60550 Verneuil-en-Halatte

☎ 03.44.55.66.77

🗀 03.44.55.63.02

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

TABLE DES MATIÈRES

1. OBJET 3

2. CONTEXTE 3

3. OBJECTIFS 4

4. PARAMETRES 5

5. FLACONNAGE 5

6. ADRESSE ET DESCRIPTIF DU SITE 5

7. PRESCRIPTIONS TECHNIQUES GENERALES 5

7.1. Déroulement de l'essai 6

7.2. Exploitation statistique et diffusion des résultats 6

7.3. Obligations des préleveurs participants 7

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

1. OBJET

Ce document présente l'organisation et le déroulement de l'essai sur site qui aura lieu du 30 janvier au 1er février 2012 ainsi que la manière dont les résultats seront exploités.

2. CONTEXTE

La directive cadre sur l'eau (DCE) 2000/60/CE du 23 octobre 2000[1] fixe des objectifs à atteindre pour l'ensemble des milieux aquatiques européens (bon état des eaux en 2015, réduction ou suppression des rejets de substances prioritaires, non détérioration de l'état des eaux). A l'intérieur de ce cadre réglementaire, la qualité et la maîtrise des données acquises ont une importance capitale non seulement pour comparer les résultats à des valeurs seuils mais également pour identifier avec un degré de confiance suffisant les tendances des concentrations en polluants. Les notions de comparabilité des données et d'estimation des incertitudes de mesure sont maintenant assez largement abordées par les laboratoires à travers notamment la participation aux campagnes d'essais d'aptitude. Ces campagnes sont particulièrement riches d'information. Elles permettent bien sûr aux laboratoires de vérifier leurs performances et d'améliorer leurs pratiques mais elles apportent également, pour les utilisateurs de données, des informations sur la variabilité des résultats analytiques au sein de la profession et sur de possibles effets liés à l'utilisation de telle ou telle méthode.

Depuis 2006, plusieurs actions et projets se sont attachés à prendre en compte les aspects liés au prélèvement.

Des essais d'intercomparaison ont été initiés par le JRC[2] en Italie (2006) et en Hongrie (2008). Avec le soutien des services de l'état français, trois essais ont été organisés au niveau national : le premier, en 2007, concernant les opérations de prélèvement en cours d'eau, le deuxième, en 2009, concernant les opérations de prélèvement en eau souterraine et le troisième, en 2010, concernant les opérations de prélèvement en plan d'eau.

Une réflexion a été engagée au sein d'AQUAREF dès 2008 sur le thème des « Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement (dans les rejets canalisés) ». Elle concerne aussi bien les rejets de station d'épuration que les rejets industriels des installations classées. Plusieurs groupes techniques (SGT) ont été définis, y compris des sous-groupes de transfert de l'information par la formation et l'organisation d'espaces d'échanges (ex. journées techniques).

Un guide technique opérationnel *« Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel »* va paraître très prochainement. La version quasi finalisée a été présentée lors de la journée de restitution du 18 novembre 2011 à l'Agence de l'Eau Loire Bretagne. Cette version est jointe à ce document.

---

[1] Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

[2] *Joint Research Centre (JRC)*

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Certaines recommandations seront testées dans le cadre de l'essai d'intercomparaison sur le prélèvement automatisé en rejet canalisé. Au regard des pratiques observées durant l'essai, le guide technique pourra être modifié et/ou complété. Les futures précautions d'usage, ou « règles de bonnes pratiques », permettront de garantir la qualité et la comparabilité des mesures réalisées lors des actions de suivi des émissions des substances chimiques par les stations de traitement des eaux usées et par les ICPE.

3. OBJECTIFS

Cet essai d'inter comparaison n'est pas un essai d'aptitude destiné à évaluer spécifiquement chaque préleveur. Il s'agit d'un essai collaboratif dont les objectifs sont décrits ci-dessous.

✓ **Impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats des paramètres chimiques**

Cet essai a pour objectif l'estimation de l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats de concentrations des paramètres physico-chimiques et de quelques polluants. Les facteurs pris en compte dans « opérations de prélèvement » vont de la technique de prélèvement jusqu'au conditionnement de l'échantillon. Les effets liés au transport, à la conservation et à l'analyse seront minimisés (opérateur unique : INERIS) afin de mieux caractériser les effets « terrain ».

De façon simplifiée, l'objectif de l'essai est d'estimer par paramètre la part relative :

- de l'analyse
- du prélèvement

Cet essai est un exercice de démonstration. Il n'a pas pour objectif de généraliser les résultats obtenus à l'ensemble des opérations de prélèvement effectuées au niveau national.

✓ **Observation et évaluation des pratiques de prélèvement automatisé en rejet canalisé**

Cet essai a également pour objectif de faire un état des lieux des pratiques de prélèvement automatisé en rejet canalisé. L'exploitation des observations de ces pratiques (et des données quantitatives de l'essai lui-même) mettra en relief les bonnes pratiques de prélèvement et renforcera dans l'avenir le guide technique opérationnel, les consignes aux préleveurs et/ou les documents normatifs. Une enquête réalisée, au préalable auprès des préleveurs sur leurs pratiques complétera les informations recueillies pendant l'essai lui-même.

✓ **Etude de l'exactitude des analyses effectuées sur le terrain (pH, conductivité, température)**

Les paramètres pH, conductivité, température sont des paramètres évolutifs. Ils sont de préférence analysés sur le terrain. Cet essai permettra de faire un bilan des pratiques d'étalonnage et des procédures appliquées par les opérateurs sur le terrain et d'étudier l'exactitude des analyses effectuées sur site pour ces paramètres.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

4. PARAMETRES

Deux types de paramètres sont concernés : les paramètres analysés *sur site* et les paramètres analysés au laboratoire.

- ✓ **Etude de l'exactitude des analyses effectuées sur le terrain** :

  Les paramètres *sur site* concernés sont : **pH, température, conductivité**

- ✓ **Impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats des paramètres chimiques**

Les paramètres ciblés pour cet essai sont donnés ci-dessous :

- Paramètres de caractérisation du rejet : Carbone Organique Total, Azote ammoniacal, Nitrates, Nitrites, Matières en Suspension ;
- Métaux ;
- COHV ;
- BTEX.

Ces familles de substances ont été déterminées lors d'un essai préliminaire réalisé en novembre 2011. Les limites de quantification (LQ) pour cet essai respecteront les exigences de la circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2ème phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation et de la circulaire du 29/09/10 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées.

5. FLACONNAGE

Le flaconnage sera fourni par l'organisateur ainsi que les étiquettes d'identification des flacons.

L'ensemble des flacons sera conditionné en laboratoire. Un blanc de flaconnage (flacon + bouchon) sera réalisé par l'organisateur afin de vérifier que celui-ci n'apporte aucune contamination lors des prélèvements réalisés sur site.

Les flacons seront distribués aux participants.

6. ADRESSE ET DESCRIPTIF DU SITE

Le site sélectionné est la station d'épuration de **Boissettes**. Cette station d'épuration est située dans la région Ile de France, au sud de Paris, 5 km à l'ouest de Melun, dans le département de la Seine et Marne (77).

Les caractéristiques de la station d'épuration et sa situation géographique sont présentées en annexe 1.

7. PRESCRIPTIONS TECHNIQUES GENERALES

L'organisation générale de cet essai d'intercomparaison sur site décrite ci-dessous :

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

7.1. DEROULEMENT DE L'ESSAI

Les participants devront se rendre par leurs propres moyens :

- sur la station d'épuration de Boissettes du **30 janvier au 1er février 2012.**

Le programme de ces journées est présenté en annexe 2.

Un observateur sera assigné à chaque participant afin d'identifier les techniques et le matériel mis en œuvre.

Afin de tenir compte d'une éventuelle variabilité du milieu, le suivi spatial et temporel du site sera réalisé par l'organisateur pendant la durée de l'essai pour l'ensemble des paramètres.

7.2. EXPLOITATION STATISTIQUE ET DIFFUSION DES RESULTATS

Le traitement statistique s'appuiera sur les documents normatifs ci-après :

- NF ISO 5725-2 : Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesure – méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée ;
- NF ISO 5725-5 **:** Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 5 : méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité – décembre 1998 ;
- NF EN ISO/CEI 17043 : Evaluation de la conformité – Exigences générales concernant les essais d'aptitude ;
- NF ISO 13528 : Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons inter laboratoires.

A partir des résultats de mesures (double prélèvement par les préleveurs et si possible double analyse de chaque échantillon par un opérateur unique afin de minimiser la variabilité liée à l'analyse), l'organisateur propose d'estimer l'évaluation de :

- la variabilité globale des résultats s^2_{totale}

  Avec $s^2_{totale} = s^2_{influence\ du\ milieu} + s^2_{opérations\ de\ prélèvement} + s^2_{analyse}$

- la variabilité liée à l'analyse $s^2_{analyse}$ qui sera déterminée à partir des analyses réalisées en double et/ou des données de validation du laboratoire réalisant l'ensemble des analyses.
- la variabilité liée aux opérations de prélèvements (effet préleveur, matériel de prélèvement, profondeur) et à l'effet milieu $(s^2_{influence\ du\ milieu} + s^2_{opérations\ de\ prélèvement})$, par comparaison entre la variabilité globale s^2_{totale} et la variabilité analytique $s^2_{analyse,}$
- la variabilité des mesures sur site.

Une estimation de l'influence du milieu pourra peut-être être évaluée à partir des suivis ou contrôles réalisés en parallèle à l'essai par l'organisateur sur les mêmes paramètres (même opérateur, même technique de prélèvement pour l'ensemble du suivi).

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

La mise en évidence d'écarts détectés chez l'un ou l'autre des participants sera signalée dans le rapport de synthèse, permettant ainsi à chacun des organismes de prendre des dispositions d'amélioration.

L'organisateur réalisera pour les données « qualité » :

- Une exploitation des questionnaires préalables ;
- Une exploitation des relevés et des observations de terrain.

A l'issue de ces opérations, un rapport consolidé sera validé par l'ONEMA / le ministère de l'écologie et les observateurs présents le jour de l'essai et sera diffusé à l'ensemble des participants.

7.3. OBLIGATIONS DES PRELEVEURS PARTICIPANTS

L'organisme préleveur devra se présenter à **14h00 précises** sur le site de la station d'épuration de Boissettes où lui sera présenté l'organisation de l'essai ainsi que les protocoles AQUAREF. Il devra se présenter avec l'ensemble des documents et appareillages qu'il utilise dans le cadre de l'action RSDE et /ou dans le cadre de la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées.

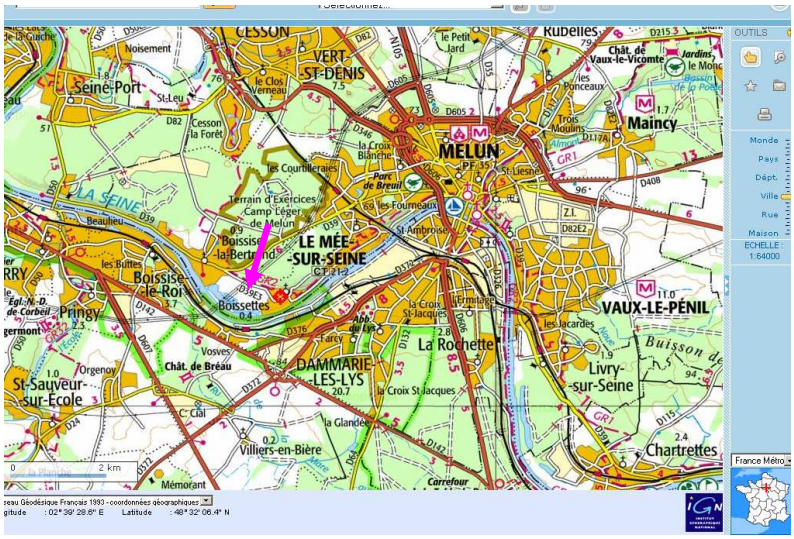
Il devra *a minima* disposer de :

- ses appareils de mesure : pHmètre, conductimètre, température ;
- son propre échantillonneur **réfrigéré** et **autonome** (2 batteries à prévoir) conforme aux protocoles AQUAREF [c'est-à-dire tous les matériaux composant l'échantillonneur doivent être inertes (flacon collecteur, tuyau, …) et être préalablement nettoyés] ;
- un flacon collecteur supplémentaire, destiné à l'opération « blanc de système de prélèvement », identique à celui mis en œuvre au cours de l'essai et préalablement nettoyé ;
- son système d'homogénéisation [c'est-à-dire : système d'agitation (perceuse, hélice), système de distribution dans les flacons destinés au laboratoire d'analyse] ;
- un chronomètre et un flacon d'un litre pour réaliser le contrôle métrologique de l'échantillonneur ;
- ses procédures qualité liées au prélèvement ;
- ses équipements de protection individuels (EPI) : chaussures de sécurité, casque, gants, vêtements de pluie, etc…

Les protocoles AQUAREF à respecter pour cet essai sont précisés en annexes 3 et 5.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Annexe 1 : Descriptif du site et situation géographique

Station Epuration de Boissettes	
Renseignements généraux	**Région** : Ile de France **Département** : Seine et Marne (77) **Commune** : Boissettes, 77350 Adresse : Chemin des Praillons 77350 Boissettes
Carte : (extrait Geoportail, IGN 1/64 000)	
Photos du site	
Accès en véhicule	A 50 km au sud de Paris, le village est situé au bord de la Seine, en aval de Melun. A Paris, au départ du périphérique Sud, prendre l'autoroute A6 en direction de Lyon un conseil : préférer l'A6A à l'A6B (souvent encombrée) Sortie de l'autoroute N°12 Saint-Fargeau Ponthierry un conseil : attention la sortie 12 est seulement 300 m après la sortie

	11, Continuer sur la nationale 7 pendant 5 km jusqu'à l'entrée de Saint-Fargeau Ponthierry Au premier feu rouge dans Saint-Fargeau Ponthierry, tourner à gauche Suivre cette route dans Saint-Fargeau Ponthierry, Passer le passage à niveau et continuer "tout droit". Suivre le bord de Seine et tourner à gauche (direction Seine-Port) pour passer sur le pont Au feu rouge sur le pont, tourner à droite, direction Boissise la Bertrand, A la sortie du village de Boissise la Bertrand, tourner à droite en direction de Boissettes et continuer sur 1 km

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Annexe 2 : Programme de l'essai d'intercomparaison

1ère journée : Station Epuration de Boissettes, 77350 Boissettes	
Horaires	**Formation**
14H00 – 17H00	Accueil des participants Présentation de l'essai sur site : - consignes, - plan de prévention, - protocoles AQUAREF
2ème journée : Station Epuration de Boissettes, 77350 Boissettes	
Horaires	**Programme**
8h00	Accueil des participants Déchargement et installation des échantillonneurs (endroit spécifique/participant)
9h00 – 12h00	Evaluation des échantillonneurs automatiques : (voir annexe 3) **Etape 1 : Vérification des organes de l'échantillonneur / blanc de système de prélèvement** **Etape 2 : Contrôle métrologique de l'échantillonneur** - diamètre intérieur des tuyaux utilisés - température de la partie flaconnage - justesse et répétabilité du volume prélevé - vitesse d'aspiration **Etape 3 : Collecte des échantillons, détermination des matières en suspension par l'organisateur**
12h00 – 13h30	Repas*
14h00 – 14h45	Prélèvement de l'eau de rejet (voir annexe 6) Programmation des échantillonneurs, asservissement au temps
15h00 – 16h30	Estimation de la variabilité liée aux opérations de mesures in situ *(pH, conductivité, température)* (voir annexe 4) **Etape 1 : Contrôle métrologique des appareillages de mesures, solutions étalons fournies par l'organisateur** **Etape 2 : Vérification de la concordance des paramètres *in situ* dans le rejet** **Etape 3 : Vérification de l'absence de dérive après les mesures effectuées dans le rejet**
16h30 – 17h00	Echanges préleveurs / organisateur o Retours d'expériences sur la faisabilité des protocoles (blanc, nettoyage, contrôle métrologique)
17h00	Fin de la première journée

*L'organisateur a réservé la restauration du midi, toutefois, le coût du repas reste à la charge de la personne (14,9 euros).

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

3ème journée : Station Epuration de Boissettes, 77350 Boissettes	
8h00	Accueil des participants
8h30– 12h00	Arrêt des échantillonneurs - Homogénéisation de l'échantillon moyen (voir annexe 5) - Conditionnement - Collecte des échantillons
12h00 - 13h30	Repas*
14h00 – 15h30	Contrôle métrologique de l'échantillonneur : (voir annexe 3) - température de la partie flaconnage - justesse et répétabilité du volume prélevé - vitesse d'aspiration Collecte des échantillons, détermination des matières en suspension par l'organisateur
15h30-16h00	Débriefing Fin de l'essai sur site

*L'organisateur a réservé la restauration du midi, toutefois, le coût du repas reste à la charge de la personne (14,9 euros).

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Annexe 3 : Evaluation des échantillonneurs automatiques

Méthodologie en deux étapes

Avant lancement de l'essai d'intercomparaison, une vérification des composants et un contrôle métrologique des échantillonneurs de chaque participant, seront réalisés afin de s'assurer de la performance et du bon état de fonctionnement de chaque échantillonneur. L'exploitation des données quantitatives ainsi que l'observation des pratiques mises en œuvre permettra de mettre en relief les bonnes pratiques de contrôles métrologiques et d'identifier les pratiques divergentes.

Etape 1 : Vérification des organes de l'échantillonneur / Blanc de système de prélèvement

1. Vérification des organes de l'échantillonneur

La nature des organes de chaque échantillonneur sera vérifiée par les observateurs avant le lancement de l'essai. La nature des organes à mettre en œuvre a été définie par le SGT 3 (voir extrait ci-dessous) et annoncée aux organismes de prélèvements par le biais des FAQ du RSDE et par la circulaire du 29 septembre 2010.

L'objectif de cette sous étape est de s'assurer que les composants utilisés lors de l'essai d'intercomparaison sont inertes et n'apporteront pas de contamination.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Extrait du guide technique opérationnel *« Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel »: § 7.4.1 Nature des matériaux et flaconnage des échantillonneurs automatiques*

La recherche des micropolluants nécessite de prendre certaines précautions afin de limiter les contaminations et la modification de la composition des échantillons par les matériaux employés et ce à toutes les étapes de l'opération : prélèvement, homogénéisation, conditionnement. Une attention particulière est à porter à la nature du flacon collecteur de l'échantillonneur, mais aussi au tuyau utilisé entre l'échantillonneur et le point d'échantillonnage. Pour le flacon collecteur, le verre doit être utilisé comme le mentionne la norme NF EN ISO 5667-3 (2004), sauf dans le cas où seuls les métaux sont recherchés pour lequel le polyéthylène est recommandé. Lors d'échantillonnages pour une recherche simultanée de métaux et de substances organiques, le flacon collecteur doit être en verre. Pour les tuyaux, le Téflon doit être employé dans la mesure du possible. Lors d'opérations répétées dans le temps sur un même site et un même point de mesure, il est possible de dédier un tuyau au point de prélèvement afin de diminuer les coûts. Un tuyau dédié doit être systématiquement nettoyé entre deux opérations selon la procédure décrite dans ce présent document (Partie 12.1.6.).

La nature des parties internes des échantillonneurs automatiques est pour des raisons techniques impossibles à remplacer. Ces éléments spécifiques à chaque appareil sont constitués de matière plastique ou assimilée, seuls matériaux proposés par les fabricants. Dans certains cas, les systèmes d'écoulements et de distribution (« bras distributeur ») en matière plastique rigide peuvent être recouverts de spray téflon. Cependant l'utilisation du spray téflon est impossible sur les éléments souples (tuyau de pompe péristaltique, vanne de pincement des bols d'aspiration) du fait de ses propriétés rigides.

Il faut étudier la nature des matériaux utilisés au regard du temps de contact avec l'échantillon. Ainsi la prise en considération de la nature du matériau composant le flacon collecteur est indispensable vu que l'effluent y séjourne plusieurs heures. La prise en considération de la nature du matériau composant le bol de dosage d'un échantillonneur à dépression est préférable, même si le temps de contact est de quelques secondes. D'une manière très générale, lorsque le temps de contact est long entre l'échantillon et le matériau, les risques d'interactions sont élevés ; cependant même un contact bref peut être à l'origine d'une forte contamination.

<u>Nature du matériel d'échantillonnage</u> :

Echantillonneur automatique réfrigéré équipé d'un flacon de collecte en verre ou en polyéthylène à ouverture large permettant le passage d'une pâle d'agitation pour l'homogénéisation lors de l'étape de conditionnement

Tuyau d'aspiration en téflon (éviter un tuyau en matière plastique avec uniquement un revêtement intérieur en Téflon dont les propriétés s'altèrent au cours du temps)

Selon la nature de l'échantillonneur automatique, pour les appareils à dépression : bol en verre recommandé (mais non imposé ; autre matériau sous réserve d'avoir démontré l'absence de relargage) et pour les appareils ayant une pompe péristaltique : tuyau d'écrasement récent en silicone

Pâle d'agitation en Inox pour l'homogénéisation lors du conditionnement, de préférence une pâle créant un flux axial

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

2. Blanc de système de prélèvement

Un blanc de système de prélèvement sera réalisé sur le site par chaque participant avant le lancement de l'essai selon le protocole défini par le SGT2 (voir extrait ci-dessous). La durée minimum de 3 heures sera réduite à environ 30 minutes pour l'essai d'intercomparaison.

L'eau destinée à réaliser le blanc de système de prélèvement sera fournie par l'organisateur : il s'agira d'eau minérale en bouteille de verre (environ 10 litres par participant, quantité dépendant du nombre de paramètres retenus).

Le blanc du système de prélèvement sera analysé dans les mêmes conditions que l'échantillon moyen prélevé. La recherche des paramètres se focalisera principalement sur les métaux (paramètre reconnu comme pouvant être relargué par les matériaux).

***Extrait du guide technique opérationnel** « Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel »:§ 12.3.1.1 Protocole de réalisation d'un blanc de prélèvement*

Ce protocole détaille les étapes à appliquer pour vérifier que la chaîne d'échantillonnage /conditionnement ne modifie pas la composition de l'échantillon prélevé.

La chaîne d'échantillonnage/conditionnement comprend ici un échantillonneur automatique et son flacon en verre, un système d'homogénéisation mécanique et une pompe pour la distribution.

Matériel nécessaire

échantillonneur automatique nettoyé, y compris tuyau et bol ;
système d'homogénéisation mécanique avec pâle nettoyée (selon protocole décrit au paragraphe 12.2.1) ;
2 flacons collecteurs en verre, nettoyés (selon protocole décrit au paragraphe XXX) ;
20 L d'eau exempte en micropolluants (p. ex. Eau d'Evian en bouteille verre si analyse du DEHP).

Manipulation

Remplir un flacon en verre propre avec de l'eau exempte en micropolluants, et y plonger le tuyau de prélèvement préalablement lavé à l'intérieur et dont l'extérieur aura a minima été nettoyé sur la longueur prévue pour être plongée dans l'eau à prélever (p. ex. 50 cm).
Placer un flacon en verre propre dans l'échantillonneur automatique, et y plonger le tuyau de déversement ;
Déclencher un cycle de prélèvements automatiques de façon à disposer d'un volume déversé suffisant pour les analyses chimiques et le rinçage des flacons à remplir pendant une durée de 3 heures minimum ;
En fin de cycle de prélèvement, dans le flacon rempli, placer le système d'agitation mécanique ainsi que le tuyau (et la pompe ou le siphon) permettant le remplissage des flacons destinés aux laboratoires d'analyses ;
Compléter les flacons destinés aux laboratoires d'analyses.
Ne pas oublier de réaliser les analyses sur l'eau exempte de polluants pour pouvoir comparer les résultats avec la même eau passée dans la chaîne d'échantillonnage / conditionnement.

Des retours d'expérience ont montré que la réalisation d'un blanc d'échantillonneur sur site pouvait engendrer la contamination de l'eau utilisée exempte de micropolluants du fait de l'air ambiant. Il est donc conseillé de réaliser des blancs d'échantillonneur en prenant toutes les précautions nécessaires sur les sites où l'on peut soupçonner la présence de composés potentiellement contaminants dans l'air ambiant (Sites chimiques, pétrochimiques, sidérurgiques,…).

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Etape 2 : Contrôle métrologique

Cette étape sera réalisée par le LNE.

Des contrôles métrologiques seront réalisés sur le site par chaque participant avant le lancement de l'essai et après celui-ci. Les critères contrôlés s'appuieront également sur les travaux du SGT5 *(*cf rapport *Détermination des incertitudes liées aux préleveurs échantillonneurs automatiques - Méthodologie et proposition plan d'expérience, LNE, 2010, joint).*

Les critères contrôlés concernent :

1) le diamètre intérieur des tuyaux utilisés
2) la température de la partie flaconnage
3) la justesse et la répétabilité d'un volume prélevé (égal à celui défini pour le site).
4) la vitesse d'aspiration pour la configuration imposée par le site (longueur tuyau, hauteur et pente).

Pour permettre de réaliser facilement les contrôles des critères 3 & 4, il serait souhaitable que chaque participant apporte également un flacon unitaire de volume plus faible (inférieur à 1 Litre) que le flacon collecteur du cycle complet prévu au § 7.3.

Les protocoles applicables aux critères 3 & 4 sont décrits ici :

3) La détermination de la justesse et de la répétabilité du volume prélevé d'après le protocole décrit au § 5.2 du rapport cité est envisagée en considérant les conditions d'installation de l'échantillonneur (hauteur, crépine, température de l'eau) et le volume unitaire utilisé pour le prélèvement moyen intégré. Pour les conditions du site, 15 répétitions de la mesure du volume sont à prévoir. Celui-ci sera quantifié par pesée ou par volumétrie à partir du flacon récepteur.

4) La vitesse d'aspiration sera estimée par le biais de la mesure des MES par chaque participant en situation réelle, réalisable après le blanc de matériel. La même opération sera répétée après l'essai collaboratif. L'opération consiste à faire un prélèvement unitaire de volume X - à définir sur le site -, dans lequel sera déterminée la teneur en MES.

En parallèle, le prélèvement de MES sera effectué au point de prélèvement, et répété au cours de l'essai collaboratif.

La détermination des MES sera effectuée par le même laboratoire qui fera les analyses des substances du programme.

L'ensemble des informations : évaluation préalable par le participant sur son matériel, évaluation post-essai, contrôles avant et après sur le site, mesures des MES, permettront de faire une estimation des incertitudes du prélèvement.

Dans le cas ou la teneur réelle en MES est trop faible, le contrôle de la vitesse d'aspiration sera réalisée selon le protocole décrit dans le § 5.1 du rapport du SGT5 (2010), prévu dans le cadre de l'évaluation préalable à faire au laboratoire.

La démarche à suivre sur site est la suivante :

- pour un volume unitaire défini pour le site, mesurer le temps entre le début du remplissage du flacon récepteur et l'arrêt de la pompe

- calculer la vitesse d'aspiration pour la configuration du site

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Sur site, la vitesse d'aspiration sera évaluée en considérant les conditions spécifiques d'installation du préleveur (hauteur, longueur et pente du tuyau, crépine, température de l'eau). A noter que ces essais peuvent être réalisés en même temps que ceux pour estimer l'exactitude du volume unitaire.

Le LNE fournira les moyens suivants pour conduire ces essais, à savoir : thermomètre, balance et éprouvette graduée (volume prélevé).

Annexe 4 : Estimation de la variabilité liée aux opérations de mesures in situ

L'ensemble des données (étape 1 et étape 2) sera collecté dans une trame définie par l'organisateur.

Méthodologie en trois étapes

La vérification et/ou l'étalonnage des appareillages de terrain devront être réalisés avant toute opération par le participant selon son protocole habituel.

- **Etape 1 : Contrôle métrologique des appareillages de mesures à l'aide de solutions étalons fournies par l'INERIS. Mise en évidence des problèmes liés à l'étalonnage ou à la vérification des appareillages de mesures.**

Le préleveur réalisera un contrôle métrologique de ses appareillages en utilisant les étalons fournis par l'INERIS. Les moyens métrologiques fournis seront les suivants :

- La sonde de température INERIS raccordée aux étalons nationaux ;
- Deux solutions étalon de conductivité ;
- Des solutions tampons de pH.

Cette étape permettra par le biais d'un raccordement des mesures à des étalons traçables pour les mesures de pH, de conductivité et de la température, d'établir l'exactitude des mesures réalisées et d'en déterminer leur incertitude.

L'INERIS effectuera les mesures en même temps que les autres participants avec un appareil dont toutes les grandeurs seront raccordées si possible.

Les caractéristiques des mesures sur les paramètres physico-chimiques seront :

- La température : résultat à donner avec 1 chiffre après la virgule
- La conductivité : en µS/cm, résultat à donner avec 1 chiffre après la virgule
- Le pH : en unité pH, résultat à donner avec 2 chiffres après la virgule

Les préleveurs plongeront simultanément leur sonde de mesure dans les solutions étalons fournies et noteront à l'invitation des organisateurs, la valeur lue en respectant l'unité et le nombre de chiffres après la virgule.

Chaque mesure sera répétée 5 fois par les préleveurs avec le même appareil de terrain.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

- **Etape 2 : Vérification de la concordance des paramètres *in situ* dans le rejet.**

Les préleveurs plongeront simultanément leur sonde de mesure dans le rejet et noteront à l'invitation des organisateurs, la valeur lue en respectant l'unité et le nombre de chiffres après la virgule. Chaque mesure sera répétée 5 fois (5 mesures au final).

- **Etape 3 : Vérification de l'absence de dérive des analyses effectuées sur le terrain (pH, conductivité, température)**

Le préleveur réalisera un contrôle métrologique de ses appareillages en utilisant les étalons fournis par l'INERIS (cf étape 1) à l'issue de l'étape 2.

Chaque mesure sera répétée 5 fois par les préleveurs avec le même appareil de terrain.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Annexe 5 : Homogénéisation de l'échantillon moyen en vue de la constitution des échantillons destinés au laboratoire

La méthodologie pour l'homogénéisation de l'échantillon moyen a été définie par le SGT1 et est présentée dans le guide technique opérationnel *« Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel »*.

Lors de l'essai, le participant devra :

- Sortir le flacon collecteur de l'échantillonneur (ne pas poser le couvercle de l'échantillonneur à même le sol) ;
- Installer le support (ou pied) accueillant la perceuse ;
- Fixer la perceuse (équipée de l'hélice à flux axial préalablement nettoyée) sur son support ;
- Régler la hauteur de la tige de l'hélice de façon à ce qu'elle soit à environ 4/5 de la hauteur par rapport à l'interface eau/air afin de limiter la zone de fond du flacon qui ne sera plus homogénéisé lorsque le niveau de l'effluent dans le flacon collecteur aura atteint le niveau de l'hélice ;
- Incliner l'hélice pour une homogénéisation optimale et pour une limitation de l'effet vortex. Attention de ne pas toucher la paroi en verre (risque de casse) ;
- Plonger l'extrémité du tuyau de siphonage en téflon, équipé du système d'amorçage à hauteur de l'hélice, le fixer à l'aide des pinces crocodiles si besoin ou utiliser le tuyau téflon de la ligne d'aspiration ;
- Mettre l'hélice sous agitation jusqu'à la naissance du vortex tout en veillant à ne pas en créer ;
- S'assurer que le tuyau (de siphonage ou de la ligne d'aspiration) ne gêne en rien l'homogénéisation (enroulement au niveau de l'hélice) ;
- Laisser l'ensemble fonctionner quelques minutes pour stabilisation du mélange ;
- Purger le système (tuyau de siphonage, tuyau de la ligne d'aspiration) tout en maintenant l'agitation dans le flacon collecteur, en soutirant 3 fois 500 mL à l'aide d'un récipient propre et inerte (verre ou en téflon), et rebasculer l'effluent dans le flacon collecteur ;
- Distribuer dans les flacons destinés à l'analyse tout en maintenant l'agitation dans le flacon collecteur ;
- Le mode de distribution sera défini par l'organisateur.

Certains modèles d'échantillonneurs réfrigérés sont équipés d'une pompe péristaltique qui peut fonctionner dans les deux sens (aspiration - purge). Ce système peut être utilisé pour distribuer l'effluent dans les différents flacons destinés à l'analyse. Les avantages sont alors :

- De se passer d'un tuyau de siphonage, d'un embout de silicone, et d'un système d'amorçage du fait de l'utilisation du tuyau de l'échantillonneur ;
- D'économiser le nettoyage et le conditionnement du système de distribution (utilisation du tuyau de l'échantillonneur pré conditionné en début de prélèvement).

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Annexe 6 :

Estimer la part de la variabilité des résultats des analyses des paramètres chimiques liée au prélèvement

<u>Prélèvement moyen asservi</u> : Lieu de prélèvement, profondeur définis et appareil de prélèvement libre, flaconnage fourni par l'organisateur, asservissement temps

- Le préleveur réalisera 1 prélèvement à l'endroit désigné selon sa propre technique et avec son propre matériel de prélèvement.
- Les flacons seront fournis par l'organisateur (voir ci-dessous).
- Les échantillons collectés seront remis à l'INERIS en fin de campagne.
- Le préleveur sera accompagné d'un observateur. L'observateur renseignera la grille d'évaluation et prendra des notes sur le protocole de prélèvement mis en œuvre. Il sera amené à poser quelques questions au préleveur.
- L'INERIS se charge du transport et de l'analyse. Un contrôle de la température des enceintes sera réalisé durant le transport et à réception par l'INERIS.
- Les analyses seront réalisées par l'INERIS et menées en mettant en œuvre les méthodes officielles en vigueur, en respectant les exigences de la circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2ème phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation et de la circulaire du 29/09/10 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées.

- **<u>Matériels fournis par l'organisateur</u> :**

Les flacons destinés au laboratoire d'analyse :

- Le flaconnage (nature, type, volume) sélectionné répondra aux exigences des normes spécifiques aux méthodes d'analyses des paramètres ciblés.
- L'ensemble des flacons sera conditionné en laboratoire par l'INERIS. Un blanc de flacon (flacon + bouchon) sera réalisé par l'INERIS pour chaque famille de paramètre afin de vérifier que celui-ci n'apporte aucune contamination lors des prélèvements réalisés sur site.
- Les flacons durant le transport ALLER seront protégés afin d'éviter d'être exposé à une éventuelle pollution.
- Les flacons seront distribués aux participants lors de la constitution des échantillons.
- L'identification des flacons sera réalisée par l'organisateur.

Les glacières et les pains de glace destinés au conditionnement des échantillons :

- Les glacières utilisées seront des caisses isothermes, compartimentées, équipées d'accumulateurs de froid permettant de conserver les échantillons au frais.
- Un suivi de la température sera réalisé à l'aide de thermomètres enregistreurs.
- Une enceinte sera attribuée personnellement à chacun des participants.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée