ECHANTILLONNAGE D'EAU POUR ANALYSES DE SUBSTANCES HYDROPHOBES : IMPACT DU RINÇAGE DES FLACONS

Amélioration des méthodes de prélèvements pour les paramètres physico-chimiques

E. Mathon, L. Amalric, J.P. Ghestem

DECEMBRE 2011

Programme scientifique et technique
Année 2011

Document final

Avec l'approbation et le soutien de ONEMA 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 2011.

Auteur (s) :

Emilie Mathon, Laurence Amalric et Jean-Philippe Ghestem
BRGM
l.amalric@brgm.fr , *jp.ghestem@brgm.fr*

Vérification du document :

Catherine Berho
BRGM
c.berho@brgm.fr

Marina Coquery
IRSTEA
marina.coquery@irstea.fr

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Christian Jourdan, ONEMA, c.jourdan@onema.fr

Etablissement : Jean Philippe GHESTEM, BRGM, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document : E.Mathon, L.Amalric, J.P. Ghestem. - Echantillonnage d'eau pour analyses de substances hydrophobes : impact du rinçage des flacons. Rapport AQUAREF 2011 – 52 pages.

Droits d'usage :	*Accès libre*
Couverture géographique :	***International***
Niveau géographique :	***National***
Niveau de lecture :	***Professionnels, experts***
Nature de la ressource :	***Document***

ECHANTILLONNAGE D'EAU POUR ANALYSES DE SUBSTANCES HYDROPHOBES : IMPACT DU RINÇAGE DES FLACONS

E.MATHON, L. AMALRIC, J.P. GHESTEM

RESUME

Pour un certain nombre de composés, les consignes actuelles pour l'échantillonnage des eaux sont de rincer préalablement trois fois le flacon lors du prélèvement. Ces consignes pourraient changer avec la révision de la norme NF EN ISO 5667-3. En effet, ce projet de norme généralise la recommandation de ne pas rincer les flacons d'échantillonnage, pour ne pas pré-concentrer les composés sur les parois du flacon et surestimer la concentration dans le milieu.

Dans le cadre de ce rapport, une série de mesures a été réalisée afin de déterminer l'impact éventuel du rinçage des flacons de prélèvement sur les concentrations des substances hydrophobes. L'essai a été réalisé sur une eau de surface et une eau souterraine. Ces eaux ont été dopées avec deux types de composés : les polychlorobiphényles et les pesticides organochlorés. Des prélèvements ont été effectués sur ces deux types d'eaux à l'aide de flacons dont le nombre de rinçage est de 0 pour simuler le projet de norme NF EN ISO 5667-3, 3 pour refléter la pratique actuelle ou 10 pour se placer dans des conditions maximales de surcharge éventuelle du flacon.

Les essais réalisés montrent que, pour ces deux familles de substances, le rinçage du flacon lors de l'échantillonnage n'a pas d'impact sur la concentration. Les différences constatées entre le flacon non rincés et les flacons rincés 3 et 10 fois sont comprises dans les incertitudes de la mesure.

Mots clés :

rinçage, flacons, échantillonnage, substances hydrophobes, polychlorobiphényles, pesticides organochlorés

SAMPLING OF WATER FOR HYDROPHOBIC SUBSTANCES ANALYSIS: IMPACT OF CONTAINERS RINSING

E.MATHON, L. AMALRIC, J.P. GHESTEM

ABSTRACTS

For a number of compounds, the current guidelines for sampling water are to rinse the containers three times before sampling. These instructions may change with the revision of the standard NF EN ISO 5667-3. Indeed, it generalizes the recommendation to avoid any rinse of the sample containers, in order to prevent preconcentration of the compounds on the walls of the bottle and risk of overestimation of the substances concentration in the water.

As part of this report, a series of measurements was performed to determine the potential impact of rinsing sample bottles on the measured concentrations of hydrophobic substances. The test was performed on surface water and groundwater. These waters have been spiked with two types of compounds: polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. Samples were collected in surface and groundwater using bottles without rinsing to be in the conditions of the draft standard NF EN ISO 5667-3, with 3 rinses to reflect current practice and 10 to model conditions of maximum possible contamination of the bottle.

The tests performed show that for these two families of substances, rinsing the bottle before sampling has no impact on the concentration. Differences between the bottle not rinsed and bottles rinsed three and 10 times are included within the uncertainties of the measurement.

Key words:

Recipient, rinse, sampling, hydrophobic substances, polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, surface and groundwater.

Document public

Echantillonnage d'eau pour analyses de substances hydrophobes : impact du rinçage des flacons

Rapport final

BRGM/RP-60414-FR
Décembre 2011

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM

E. Mathon
Avec la collaboration de
L. Amalric, J.P. Ghestem

Vérificateur :	**Approbateur :**
Nom : Catherine BERHO	Nom : Gilles HERVOUET
Date :15/12/2011	Date : 20/12/2011
Signature :	Signature **:**

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique, l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Mots clés : rinçage, flacons, échantillonnage, substances hydrophobes, polychlorobiphényles, pesticides organochlorés

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

MATHON E. AMALRIC L. GHESTEM J.P. (2011) - Echantillonnage d'eau pour analyses de substances hydrophobes : impact du rinçage des flacons, Rapport RP-60414-FR, 52 pages, 3 tableaux, 4figures, 2 annexes.

© BRGM, 2011, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Pour un certain nombre de composés, les consignes actuelles pour l'échantillonnage des eaux sont de rincer préalablement trois fois le flacon lors du prélèvement. Ces consignes pourraient changer avec la révision de la norme NF EN ISO 5667-3. En effet, ce projet de norme généralise la recommandation de ne pas rincer les flacons d'échantillonnage, pour ne pas pré-concentrer les composés sur les parois du flacon et surestimer la concentration dans le milieu.

Dans le cadre de ce rapport, une série de mesures a été réalisée afin de déterminer l'impact éventuel du rinçage des flacons de prélèvement sur les concentrations des substances hydrophobes. L'essai a été réalisé sur une eau de surface et une eau souterraine. Ces eaux ont été dopées avec deux types de composés : les polychlorobiphényles et les pesticides organochlorés. Des prélèvements ont été effectués sur ces deux types d'eaux à l'aide de flacons dont le nombre de rinçage est de 0 pour simuler le projet de norme NF EN ISO 5667-3, 3 pour refléter la pratique actuelle ou 10 pour se placer dans des conditions maximales de surcharge éventuelle du flacon.

Les essais réalisés montrent que, pour ces deux familles de substances, le rinçage du flacon lors de l'échantillonnage n'a pas d'impact sur la concentration. Les différences constatées entre le flacon non rincés et les flacons rincés 3 et 10 fois sont comprises dans les incertitudes de la mesure.

Sommaire

1. Introduction 7

2. Liste des abréviations 9

3. Normes et état des lieux des prescriptions techniques 11

3.1. NORMES APPLICABLES 11

3.2. CONSIGNES AUX PRELEVEURS 12

4. Etude expérimentale 13

4.1. DESCRIPTION DES ESSAIS 13
4.1.1. Molécules sélectionnées 13
4.1.2. Types d'eau 14
4.1.3. Dopage de l'eau 15
4.1.4. Rinçage et remplissage des flacons 15
4.1.5. Analyse des PCB et POC 15
4.1.6. Incertitudes de la mesure 16

4.2. RESULTATS ET DISCUSSION 16
4.2.1. Résultats pour les PCB 16
4.2.2. Résultats pour les pesticides organochlorés (POC) 19

5. Conclusion 23

6. Bibliographie 25

Liste des tableaux

Tableau 1: Consignes normatives pour le rinçage des flacons lors des prélèvements des échantillons d'eau 11

Tableau 2 : Liste des molécules sélectionnées 13

Tableau 3: Caractéristiques des eaux utilisées pour l'étude 14

Liste des figures

Figure 1: Concentrations (moyenne ± intervalle de confiance ; n=3) dans l'eau de surface dopée obtenues en fonction du nombre de rinçages effectués pour les PCB (CB 118 et CB 194) 17

Figure 2 :Concentrations (moyenne ± intervalle de confiance ; n=3) dans l'eau souterraine dopée obtenues en fonction du nombre de rinçages effectués pour les PCB (CB 118 et CB 194) 18

Figure 3: Concentrations dans l'eau de surface dopée en fonction du nombre de rinçages effectués pour les POC 20

Figure 4: Concentrations dans l'eau souterraine dopée obtenues en fonction du nombre de rinçages effectués pour les POC 21

Liste des annexes

Annexe 1 Résulats pour l'eau de surface dopée 27

Annexe 2 Résultats pour l'eau souterraine dopée 39

1. Introduction

Ce rapport a été élaboré dans le cadre du programme d'activité d'AQUAREF pour l'année 2011 et dans le cadre de la convention de partenariat ONEMA-BRGM pour l'année 2011.

Dans le domaine de la surveillance environnementale, les activités analytiques en laboratoire ont souvent fait l'objet d'une grande attention par rapport aux activités liées à l'échantillonnage. Pourtant ces dernières sont des étapes essentielles pour la fiabilité de la donnée finale et pour son utilisation, tout particulièrement dans le domaine de l'analyse des micropolluants.

Pour le suivi de la qualité des masses d'eaux notamment dans le contexte des programmes de surveillance liés à la Directive Cadre Européenne sur l'eau, la première étape consiste à prélever l'échantillon. Ceci peut être fait directement dans le flacon fourni par le laboratoire ou bien à l'aide d'un matériel intermédiaire [3] [4] [6]. Les recommandations habituelles pour les opérations d'échantillonnage d'eau consistent la plupart du temps jusqu'à présent en un rinçage systématique des flacons 3 fois sur le terrain avec l'eau à analyser, avant utilisation [4][6]. La révision de la norme NF EN ISO 5667-3 qui décrit les lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau pourrait renforcer à l'inverse, les exigences de ne pas rincer les flacons. Les raisons pour cela ne sont pas clairement explicitées dans la norme, mais il pourrait s'agir d'éviter, notamment pour les substances hydrophobes, de pré-concentrer ces substances dans le flacon par adsorption sur les parois. En effet, dans ce cas, il pourrait y avoir un risque de sur estimation des concentrations mesurées.

Pour apporter des éléments de réponse quant à la pratique de rinçage ou non des flacons lors de l'échantillonnage des échantillons d'eau, il est proposé dans cette étude de :

- réaliser un état des lieux des prescriptions techniques et de la normalisation,
- réaliser une étude expérimentale sur l'impact du rinçage des flacons sur deux familles de substances hydrophobes pour une eau de surface et une eau souterraine.

Les conclusions de cette étude seront à terme compilées dans les fiches « substances » et intégrées dans les guides [3][4][6] rédigés par AQUAREF et disponibles sur le site www.aquaref.fr .

2. Liste des abréviations

- PCB : polychlorobiphényles
- POC : pesticides organochlorés
- HCH : hexachlorocyclohexane
- DDD : dichlorodiphényldichloroéthane
- DDE : dichlorodiphényldichloroéthylène
- DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane
- LQ : limite de quantification

3. Normes et état des lieux des prescriptions techniques

3.1. NORMES APPLICABLES

La norme actuelle de référence est la norme NF EN ISO 5667-3 (juin 2004) [1]. Elle préconise de ne pas rincer les flacons lors de l'échantillonnage pour certains types de substances. Elle est en cours de révision (ISO DIS 5667-3 [2] publication prévue en 2012). Les indications de ces 2 versions de la norme sont détaillées et comparées dans le Tableau 1. Les familles chimiques répertoriées sont toutes les familles chimiques de substances organiques citées dans la norme NF EN ISO 5667-3 [1].

Types de composés	**Norme ISO 5667-3 (juin 2004) [1]**	**Projet ISO DIS 5667-3 [2]**	**Exemples de normes d'analyses**
Herbicides acides	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	NF EN ISO 15913 « cf ISO 5667-3 »
Hydrocarbures	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	NF EN ISO 9377-2 (décembre 2000) « L'échantillonnage et la conservation doivent se faire conformément à ISO 5667-3. »
Hydrocarbures aromatiques monocycliques	Pas de recommandation	Pas de recommandation	/
HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques)	Pas de recommandation	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	NF EN ISO 17993 (Juillet 2004) : pas de recommandation
Solvants chlorés	Pas de recommandation	Pas de recommandation	NF EN ISO 10301 : pas de recommandation
Pesticides du groupe des carbamates	Pas de recommandation	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	/
Pesticides organochlorés, organo-phosphorés et organoazotés	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	NF EN ISO 6468 (février 1997) : pas de recommandation
PCB (polychloro-biphényls)	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	NF EN ISO 6468 (février 1997) : pas de recommandation
Phénols	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	« Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon; les analytes adhèrent à la paroi du flacon »	Ex : NF EN 12673 : analyse des chlorophénols : pas de recommandation.

Tableau 1: Consignes normatives pour le rinçage des flacons lors des prélèvements des échantillons d'eau

Le projet de norme systématise l'exigence de ne pas pré-rincer les flacons pour les composés organiques et pas simplement pour les composés hydrophobes.

3.2. CONSIGNES AUX PRELEVEURS SUR LE RINCAGE DES FLACONS

Le consortium AQUAREF a émis des prescriptions techniques en ce qui concerne l'échantillonnage des eaux pour la surveillance des substances chimiques dans le cadre de la DCE. Pour la plupart des recommandations de ces guides, comme c'est le cas pour l'échantillonnage des cours d'eau [3] des plans d'eau [4] ou des eaux souterraines [6], c'est au laboratoire qui réalise par la suite l'analyse de donner les consignes pour le flaconnage et le conditionnement. Il est noté que « le laboratoire est responsable des consignes de conditionnement des échantillons sur site et notamment des éventuelles consignes de rinçage des flacons ». En absence de recommandation du laboratoire d'analyse, les consignes générales à appliquer sont de rincer au minimum à 3 reprises les flacons.

4. Etude expérimentale

4.1. DESCRIPTION DES ESSAIS

L'étude a pour but de quantifier l'impact éventuel d'un rinçage des flacons de prélèvement lors de l'échantillonnage sur la concentration en composés hydrophobes.

Deux types d'eau naturelle sont dopés en laboratoire avec des composés hydrophobes (cf. ci-dessous) à une concentration d'environ 20 ng/L. Cette concentration a été choisie suffisamment haute pour ne pas pénaliser l'exploitation des résultats (variabilité plus faible des résultats) mais à une concentration raisonnable pour rester à des niveaux compatibles avec des échantillons naturels.

On réalise des prélèvements de cette eau sans rinçage, après trois et dix rinçages du flacon. Les flacons utilisés sont des flacons en verre brun utilisés sans traitement préalable. Les échantillons sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons afin de déterminer la concentration dans chaque flacon.

4.1.1. Molécules sélectionnées

Deux familles de molécules ont été sélectionnées pour le dopage dans le cadre de cette étude. Il s'agit des polychlorobiphényles (PCB, 14 congénères) et des pesticides organochlorés (POC, 21 composés tous susceptibles d'être recherchés dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines et dont 11 font partie de la liste des substances prioritaires de la Directive 2008/105/CE).

PCB	POC
CB 18, CB 31, CB 28, CB 52, CB44, CB 101, CB 149, CB 118, CB 153, CB 138, CB 170, CB 180, CB 194, CB 209	Alpha HCH, beta HCH, gamma HCH, delta HCH, epsilon HCH, heptachlore, hexachlorobenzène, aldrine, heptachlore époxyde (cis et trans) , 2,4-DDE, alpha-endosulfan, 4,4-DDD, endrine, béta-endosulfan, 4,4-DDE, 2,4-DDT, endosulfan sulfate, 4,4-DDT, métoxychlore

Tableau 2 : Liste des molécules sélectionnées

Les PCB et les POC sont des composés très hydrophobes dont la solubilité dans l'eau est limitée à quelques centaines de microgrammes par litre à 25°C. Pour les PCB, le Kow est compris entre 4,6 et 8,2 [5]. Pour les POC, les valeurs de Kow sont en

moyenne plus faibles et s'étalent de 3.5 à 7. Ces deux familles de composés ont été choisies parmi d'autres familles de substances hydrophobes qui peuvent être concernées par l'effet d'un rinçage. En l'absence de toute information relative à d'éventuelles caractéristiques spécifiques permettant de cibler telle ou telle famille de substance parmi les familles citées dans le projet de norme ISO 5667-3, les critères de choix ont été l'intérêt environnemental ainsi que le caractère hydrophobe marqué. Il est donc important de considérer que les résultats se limiteront à ces deux familles de substances et ne pourront pas être extrapolés.

4.1.2. Types d'eau

Deux types d'eau ont été sélectionnés : une eau de surface et une eau souterraine. L'eau de surface utilisée a été prélevée dans la rivière Cosson proche du BRGM d'Orléans. L'eau souterraine est issue d'un piézomètre se situant sur le site du BRGM d'Orléans. Aucun prétraitement de l'eau (filtration…) n'a été effectué avant le dopage.

Les deux types d'eau ont été caractérisés au préalable. Les analyses mises en œuvre ont été : mesure du pH, concentrations en anions et cations majeurs, matières en suspension et carbone organique total. La mesure des PCB et POC listés au tableau 3 a également été réalisée. Aucun composé n'a été quantifié dans l'eau de surface ou dans l'eau souterraine.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

Paramètres	***Eau de surface***	***Eau souterraine***
Conductivité à 25°C (µS/Cm)	201	384
Carbone organique total (mg/l)	4,8	<0.5
Ca (Calcium) (mg/l)	17,4	54.8
Cl (Chlorures) (mg/l)	23,8	30.7
Fe (Fer) (mg/l)	0,066	0.02
K (Potassium) (mg/l)	4,1	2.2
MES (Mat. en suspension) (mg/l)	3	<2
Mg (Magnésium) (mg/l)	2,8	3.1
NO_3 (Nitrates exprimés en NO3) (mg/l)	7,1	10
Na (Sodium) (mg/l)	12,8	13.7
pH	7,5	7.9
SO_4 (Sulfates) (mg/l)	10	12.4
SiO_2 (Silice) (mg/l)	16,9	20.2
PCB (individuel) ng/l	< 5	< 5
POC(individuel) ng/l	< 5	< 5

Tableau 3: Caractéristiques des eaux utilisées pour l'étude

4.1.3. Dopage de l'eau

Une solution de dopage à 200 µg/L a été préparée dans l'acétone à partir de mélanges commerciaux de PCB et de POC.

Cette solution a été ensuite diluée dans environ 25 L d'eau (cf 4 .1.2) afin d'obtenir une concentration voisine de 15 à 20 ng/L. Le dopage est identique pour les deux types d'eau. La valeur exacte de la concentration finale obtenue n'a pas d'importance dans le cadre de cette étude, le but étant d'étudier les variations de concentrations entre les différentes conditions opératoires.

L'eau dopée a été agitée durant 15 min afin d'homogénéiser la solution. Après ce délai, les flacons ont été remplis dans un ordre aléatoire.

4.1.4. Rinçage et remplissage des flacons

Les flacons utilisés sont des flacons de 1 L en verre ambré munis de bouchons en plastique avec capsule en téflon. Les flacons sont utilisés neuf sans prétraitement.

Le rinçage du flacon a consisté à remplir au tiers le flacon avec l'eau dopée. Le flacon est fermé et agité manuellement durant 5 secondes. L'eau est ensuite éliminée. L'opération est répétée 3 ou 10 fois selon le test.

En ce qui concerne les conditions sans rinçage, l'eau est introduite directement dans le flacon. Les trois conditions sont effectuées sur le même volume d'eau dopée et dans un temps court.

Chaque condition (sans rinçage, 3 et 10 rinçages) est répétée 3 fois dans un temps court et toujours sur le même volume d'eau dopée.

Aucun blanc de flaconnage spécifique n'a été réalisé dans le cadre de cette étude.

4.1.5. Analyse des PCB et POC

Les échantillons d'eau ont été extraits le lendemain du remplissage des flacons. Ils ont été stockés à 4°C durant une nuit.

L'extraction consiste en trois extractions liquide/liquide successives avec de l'hexane.

Les extraits sont analysés simultanément sur un chromatographe en phase gazeuse équipé de deux détecteurs à capture d'électrons, avec une colonne capillaire à phase peu polaire (CPSil 8-CB) et une colonne capillaire à phase moyennement polaire (CPSil 19-CB).

Une gamme d'étalonnage est réalisée par injection de congénères PCB ou de POC. Le congénère CB 53 est le standard interne.

Les extraits sont analysés en double dans un ordre aléatoire en condition de répétabilité.

4.1.6. Incertitudes de la mesure

Pour tous les PCB, l'incertitude de mesure élargie (k=2) suivant la méthode dite « GUM » est de 10% pour des concentrations de l'ordre de 20 ng/L. Pour les POC, l'incertitude élargie (k=2) est variable de 10 à 25% selon les composés. Ces incertitudes sont données à titre d'information. Dans la suite du rapport, les interprétations seront principalement effectuées à partir des intervalles de confiance obtenus à partir des réplicats analysés.

4.2. RESULTATS ET DISCUSSION

4.2.1. Résultats pour les PCB

Les figures 1 et 2 présentent la concentration en PCB pour deux congénères en ng/L déterminée dans le flacon de prélèvement en fonction du nombre de rinçages effectués (respectivement pour l'eau de surface et pour l'eau souterraine). Les congénères 118 et 194 ont été choisis à titre d'exemple et ils sont représentatifs des résultats trouvés pour les autres congénères. Les résultats obtenus pour les autres PCB sont présentés en annexes 1 et 2.

Pour chaque graphique, la valeur reportée pour chacun des traitements (nombre de rinçages) correspond à la moyenne de trois résultats correspondant aux trois répétitions des conditions de rinçage. Chaque résultat est lui-même la moyenne de 2 analyses en conditions de répétabilité de chaque extrait. Les barres d'erreur correspondent à un intervalle de confiance à 95%.

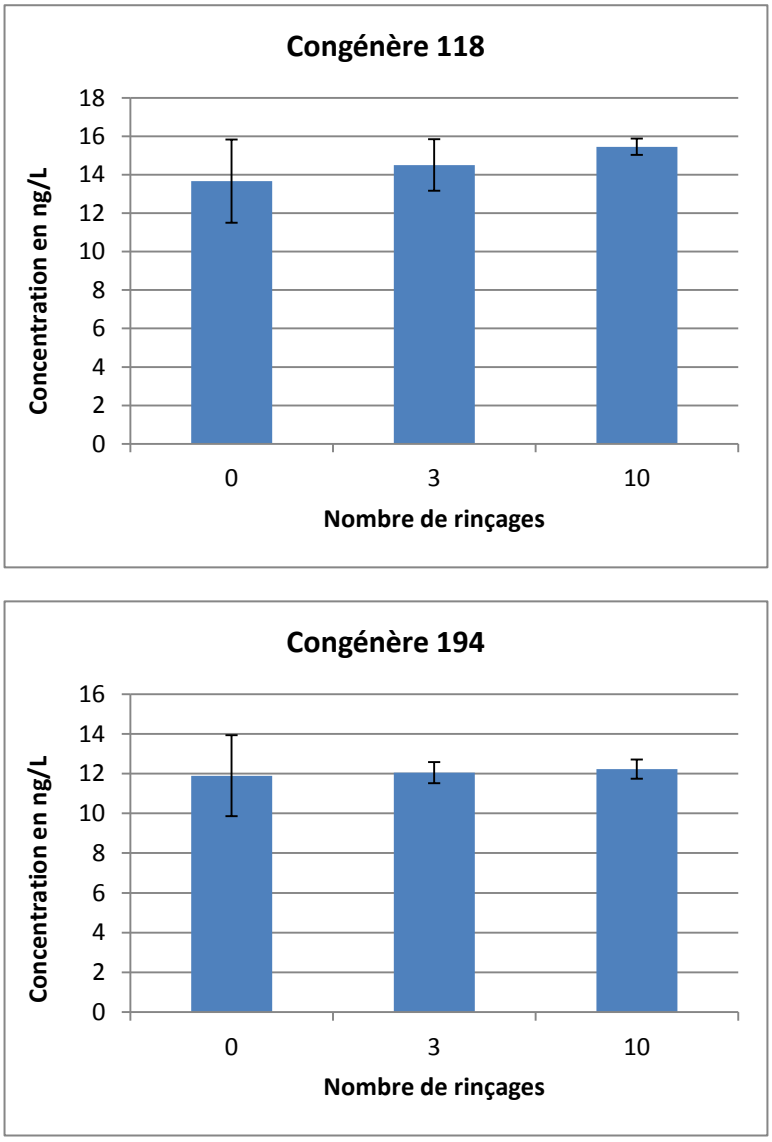


Figure 1: Concentrations (moyenne ± intervalle de confiance ; n=3) dans l'eau de surface dopée obtenues en fonction du nombre de rinçages effectués pour les PCB (CB 118 et CB 194)

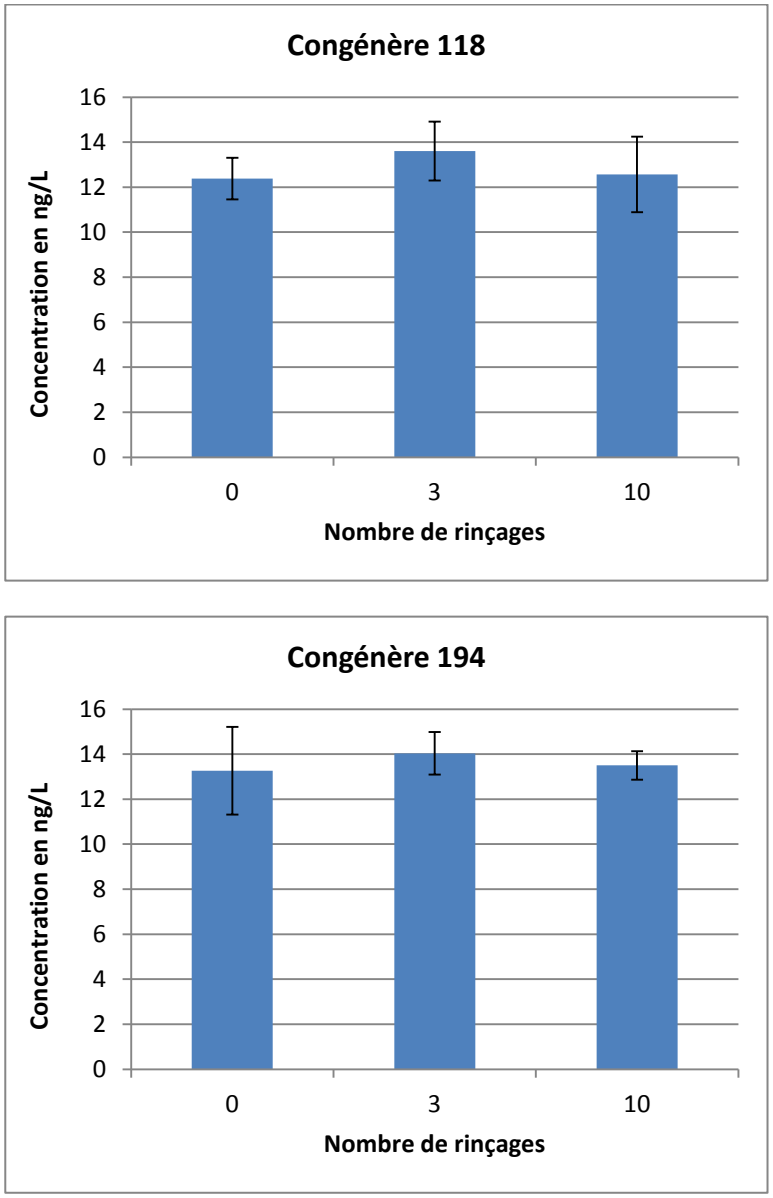


Figure 2 :Concentrations (moyenne ± intervalle de confiance ; n=3) dans l'eau souterraine dopée obtenues en fonction du nombre de rinçages effectués pour les PCB (CB 118 et CB 194)

Les écarts observés entre les différents nombres de rinçage sont faibles et non significatifs d'un point de vue statistique (recouvrement des intervalles de confiance). Afin de confirmer ces observations, des tests de comparaison de moyenne (tests Student) ont été réalisés pour l'ensemble des données (comparaison de la moyenne sans rinçage et des moyennes 3 ou 10 rinçages). Aucune différence statistique n'a été identifiée au niveau de confiance 95%.

Un des 3 réplicats pour le cas « 0 rinçage » est systématiquement plus faible et entraîne une légère diminution de la moyenne et une augmentation de l'intervalle de

confiance. Sans prise en compte de cette valeur, les différences constatées sont au maximum de 1,3 ng/L entre les 3 moyennes ce qui correspond aux incertitudes de mesure. Cela est valable pour tous les PCB recherchés. Cet artéfact est supposé analytique. Le résultat a été conservé en absence de raison pour son élimination. L'élimination de cette valeur irait de façon plus nette encore vers une absence d'effet du rinçage.

4.2.2. Résultats pour les pesticides organochlorés (POC)

Les figures 3 et 4 représentent la concentration en ng/L de 2-4 DDT, alpha endosulfan et cis heptachlore epoxyde déterminée dans le flacon de prélèvement en fonction du nombre de rinçages effectués, respectivement pour les eaux de surface et les eaux souterraines. Ces 3 composés ont été choisis à titre d'exemple et ils sont représentatifs des résultats trouvés pour les autres POC. Les résultats obtenus pour les autres POC sont présentés en annexes 1 et 2.

Pour chaque graphique, la valeur reportée pour chacun des traitements (nombre de rinçages) correspond à la moyenne de trois résultats correspondant aux trois répétitions des conditions de rinçage. Chaque résultat est lui-même la moyenne de 2 analyses en conditions de répétabilité de chaque extrait. Les barres d'erreur correspondent à un intervalle de confiance de la moyenne à 95%.

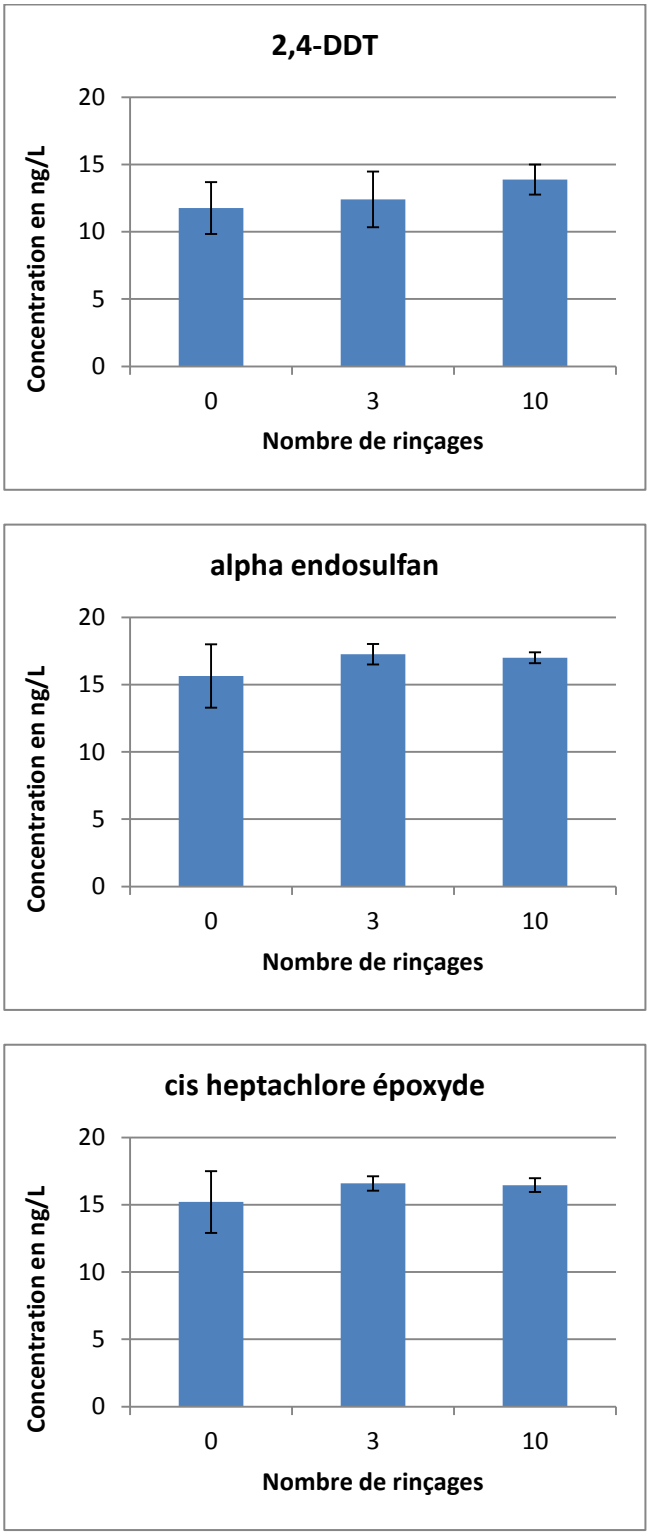


Figure 3: Concentrations dans l'eau de surface dopée en fonction du nombre de rinçages effectués pour les POC

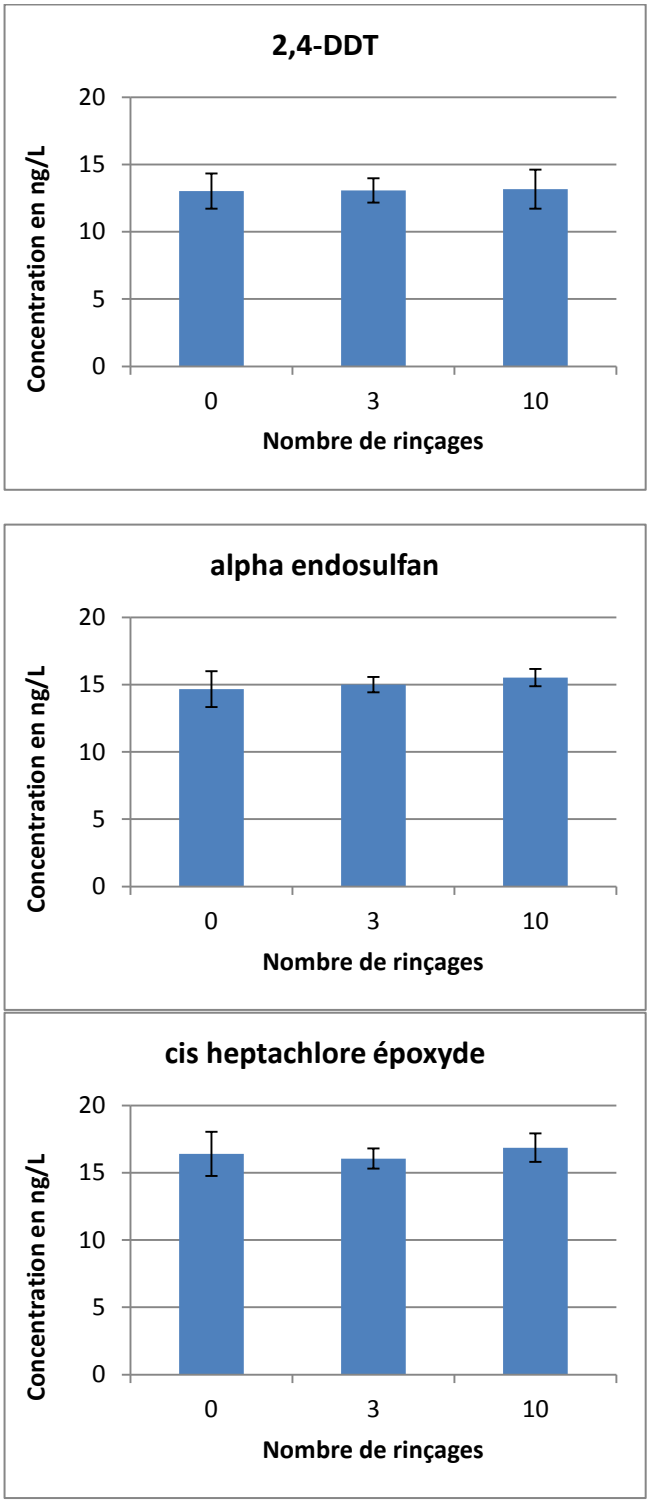


Figure 4: Concentrations dans l'eau souterraine dopée obtenues en fonction du nombre de rinçages effectués pour les POC

Les écarts observés entre les différents nombres de rinçage sont faibles et non significatifs d'un point de vue statistique (recouvrement des intervalles de confiance). Afin de confirmer ces observations, des tests de comparaison de moyenne (tests Student) ont été réalisés pour l'ensemble des données (comparaison de la moyenne sans rinçage et des moyennes 3 ou 10 rinçages). Aucune différence statistique n'a été identifiée au niveau de confiance 95%.

De façon qualitative, une très légère augmentation de la concentration en 2-4 DDT semble se produire dans le cas de l'eau de surface mais cet effet n'est pas significatif. Il serait de l'ordre de 15% pour 10 rinçages effectués. Un plan d'expérience plus spécifique devrait être préparé pour confirmer un tel effet (effet faible). Compte tenu de l'ampleur de cet effet, cela ne nous parait pas nécessaire.

Par ailleurs une des répétitions pour le cas « 0 rinçage » est systématiquement plus faible et entraîne une légère diminution de la moyenne et une augmentation de l'intervalle de confiance. Ce résultat a déjà été signalé pour la famille PCB. Le fait que la même observation soit faite pour les deux familles de composés est surprenant mais aucune explication n'a pu être trouvée. Sans prise en compte de cette valeur, les différences constatées sont au maximum de 1,2 ng/L ce qui reste inférieur aux incertitudes de mesure. Cela est valable pour tous les POC recherchés. Cet artéfact est supposé analytique. Le résultat a été conservé en absence de raison pour son élimination. L'élimination de cette valeur irait de façon plus nette encore vers une absence d'effet du rinçage.

5. Conclusion

La norme NF EN ISO 5667-3 (juin 2004) est la norme de référence pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau. Dans sa version actuelle mais encore davantage dans sa future version révisée (2012), cette norme prescrit de ne pas pré-rincer les flacons d'échantillonnage pour la plupart des substances organiques. Dans la version en cours de révision, seules les catégories suivantes n'ont pas de mention indiquant de ne pas rincer les flacons : composés organiques volatils, glyphosate et organoétain. Pour toutes les autres familles de micropolluants organiques dont les PCB et les pesticides organochlorés la prescription est de ne pas rincer les flacons en verre car les analytes adhèrent aux parois.

L'impact d'un rinçage du flacon lors de l'échantillonnage a été évalué dans ce rapport lors d'essais réalisés sur une eau de surface et une eau souterraine pour deux familles de substances hydrophobes : les polychlorobiphényles et les pesticides organochlorés.

Ces essais montrent, pour un niveau de concentration de l'ordre de 15 ng/L, qu'il n'y a pas de différence significative de concentrations sur des prélèvements effectués avec ou sans rinçage préalable du flacon, même avec un rinçage répété dix fois. Les faibles différences constatées lors de la mesure sont inférieures aux incertitudes élargies des méthodes analytiques (de 10 à 25%). Les polychlorobiphényles et les pesticides organochlorés testés ne semblent donc pas être pré-concentrés sur les parois du flacon lors de rinçages successifs ou au minimum les effets sur les résultats semblent négligeables par rapport aux incertitudes de mesure analytiques.

Les résultats obtenus ne permettent donc pas de confirmer les recommandations du projet de la norme NF EN ISO 5667-3 de ne pas pré-rincer les flacons dans le cas des 2 familles de composés testés. Les recommandations du guide technique AQUAREF semblent donc pour le moment pouvoir être conservées en l'état, à savoir :

- suivre les consignes de la part du laboratoire d'analyse,
- en l'absence de consignes, rincer trois fois.

Ce rapport pourrait être poursuivi par la recherche à travers la commission T91E et auprès de l'ISO des données ayant conduit à la prescription de ne pas rincer le flaconnage verre pour la plupart des micropolluants organiques. En fonction de cette enquête, des études complémentaires du même type pourraient être nécessaires sur d'autres familles de micropolluants afin de pouvoir si besoin étendre les résultats de ce rapport et conforter les recommandations des guides techniques AQUAREF.

6. Bibliographie

[1] : **NF EN ISO 5667-3 (Juin 2004)** : Qualité de l'eau : Échantillonnage Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau

[2] : **ISO DIS 5667-3 (2011)** : Qualité de l'eau : Échantillonnage Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau

[3] : **AQUAREF,** Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques, Opérations d'échantillonnage en cours d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental, 2011, 24p.

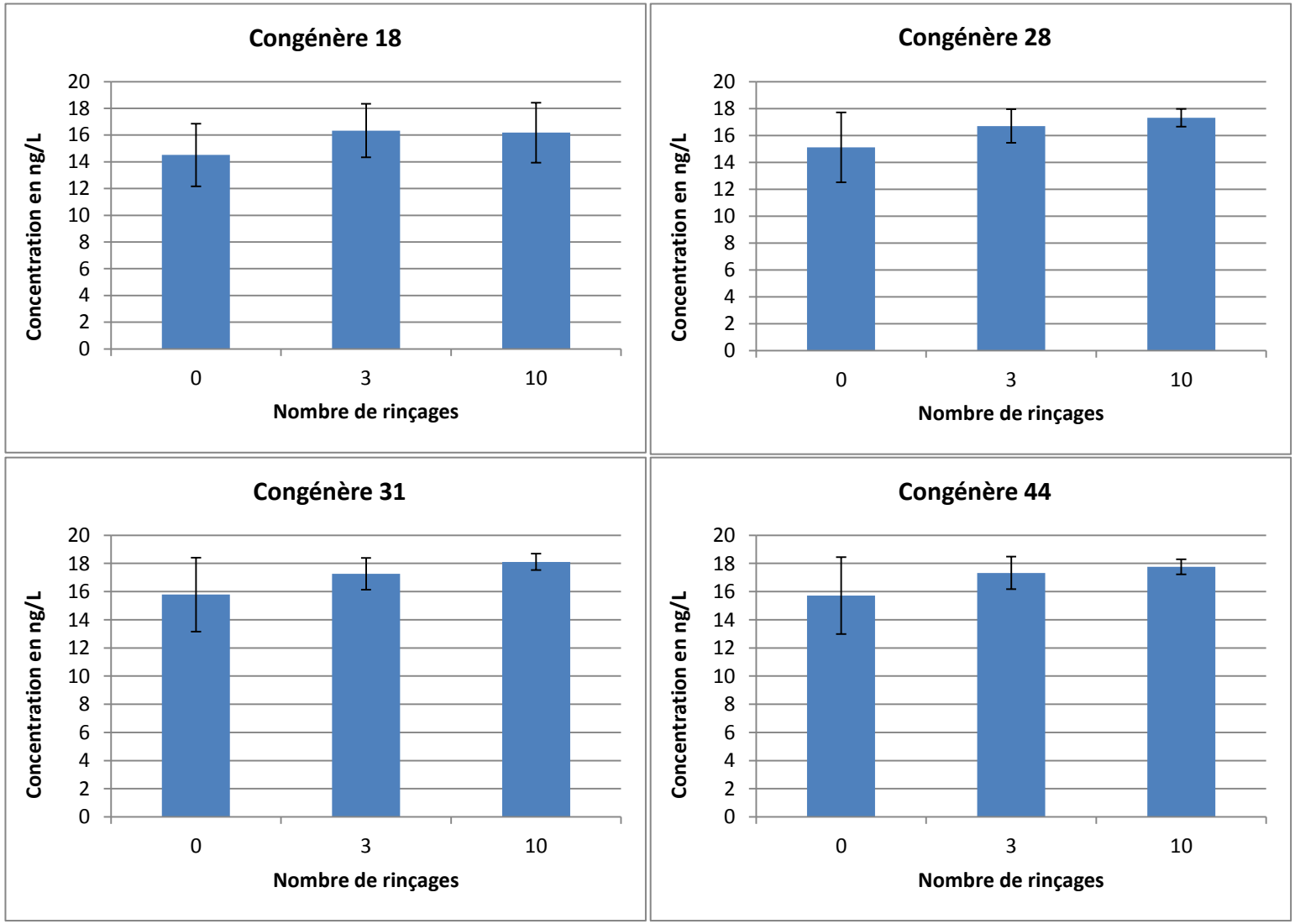
[4] : **AQUAREF**, Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques, Opérations d'échantillonnage en plan d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental, 2011, 23p.

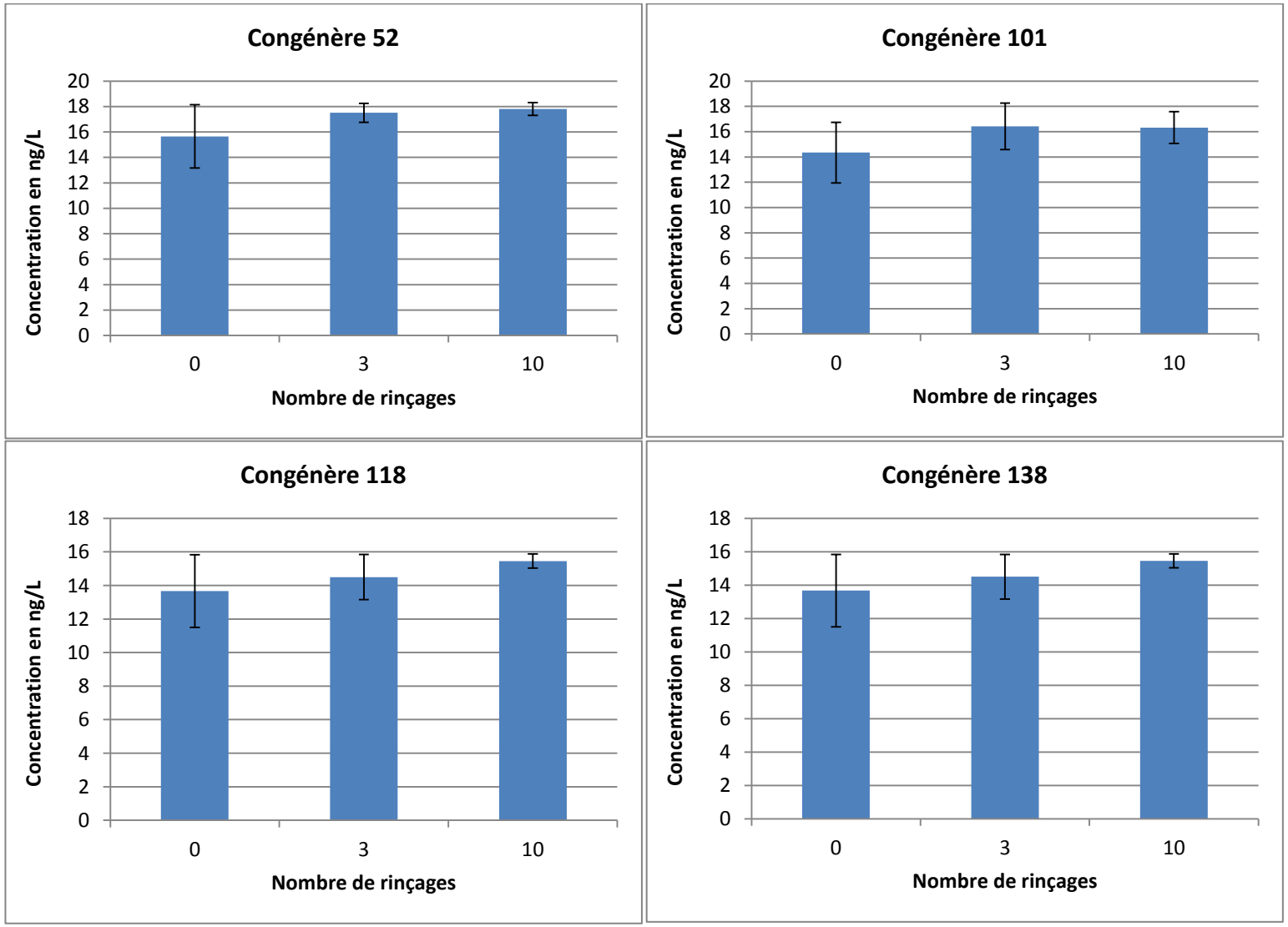
[5] : **X-Y. Han, Z-Y. Wanga, Z-C Zhai, L-S. Wang** (2006), Estimation of n-octanol/water Partition Coefficients (Kow) of all PCB Congeners by Ab initio and a Cl Substitution Position Method, QSAR Comb. Sci. 25, No. 4, 333 – 341.

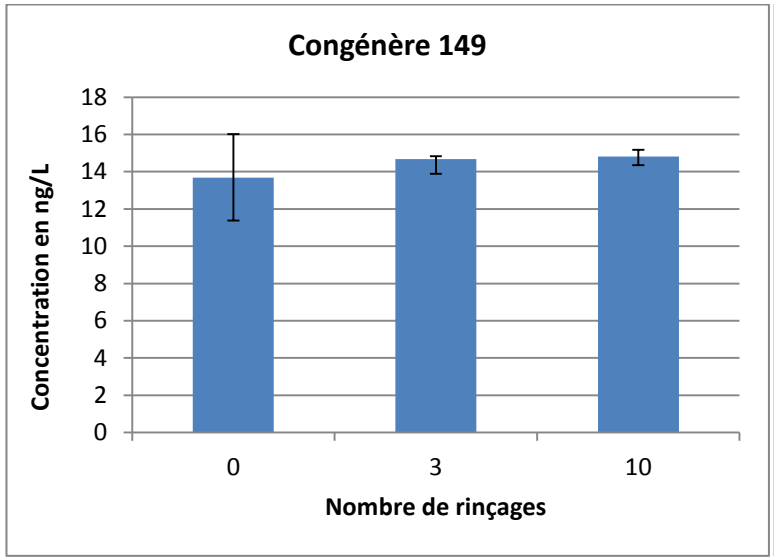
[6] : **AQUAREF**, Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques, Opérations d'échantillonnage en eau souterraine, 2011, 17p.

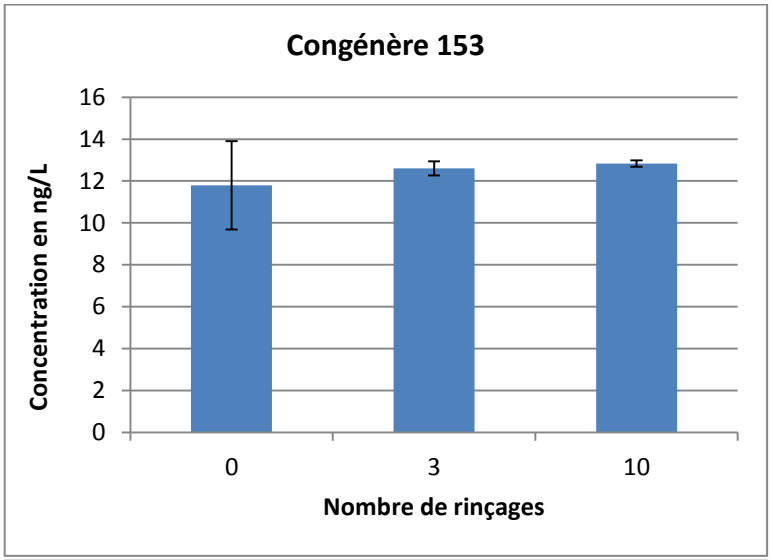
Annexe 1

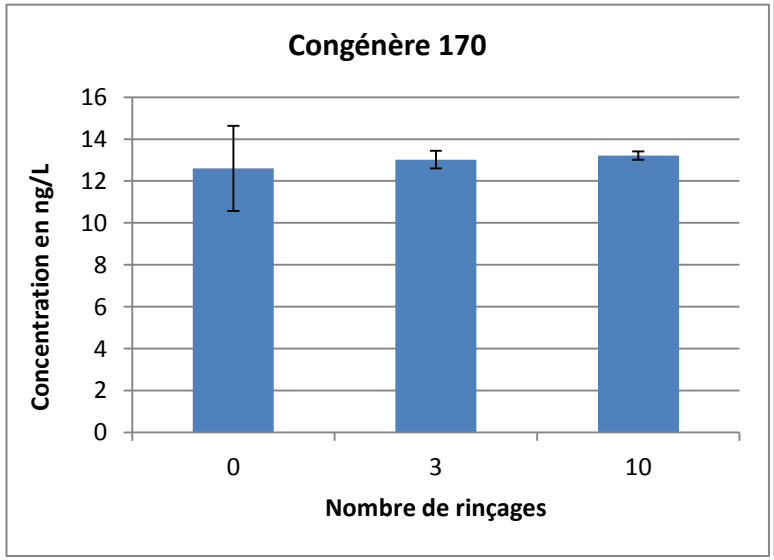
Résultats pour l’eau de surface dopée

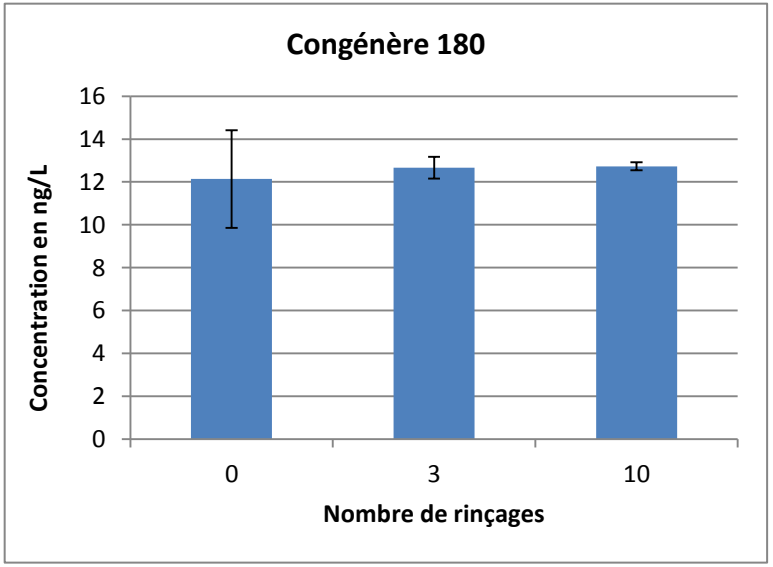

Congénère 18
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 28
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 31
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 44
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages

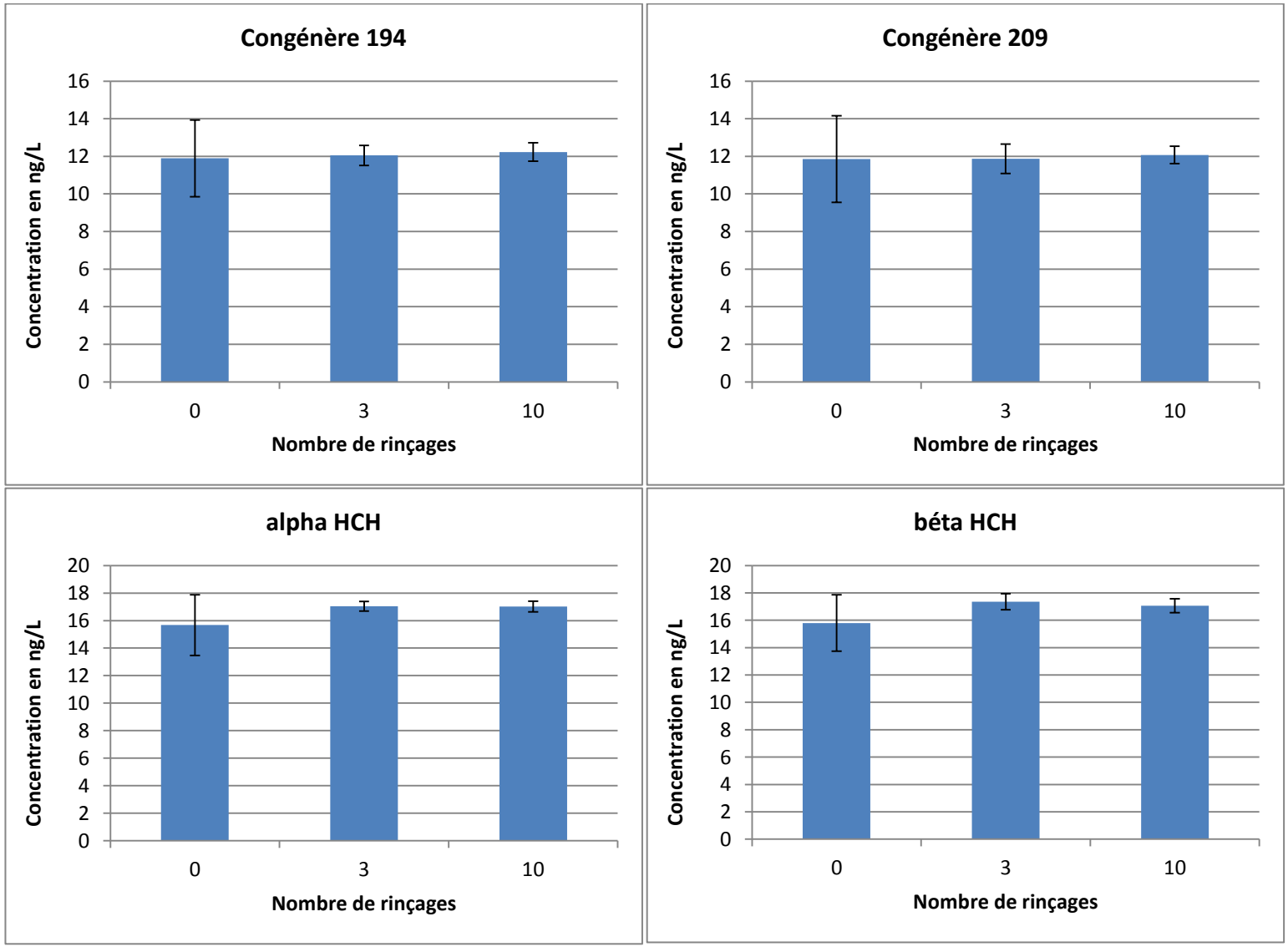

Congénère 52
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 101
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 118
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 138
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages

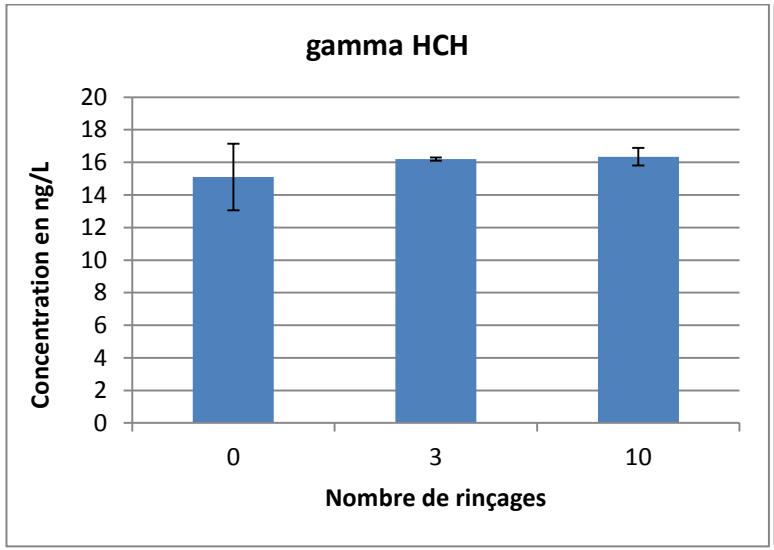

Congénère 149
Concentration en ng/L
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0
3
10
Nombre de rinçages

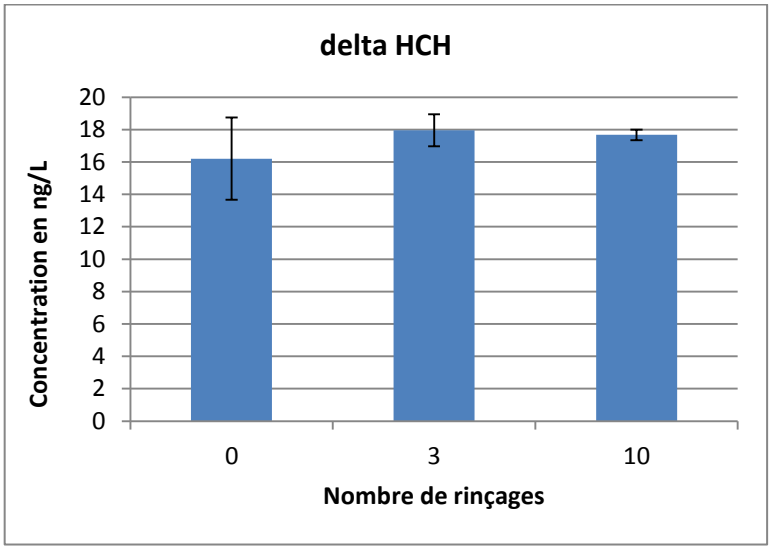

Congénère 153
Concentration en ng/L
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0
3
10
Nombre de rinçages

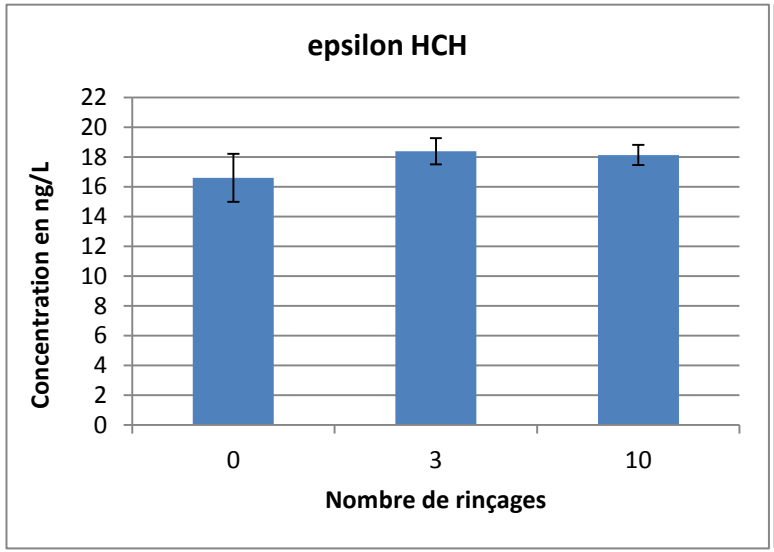

Congénère 170
Concentration en ng/L
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0
3
10
Nombre de rinçages

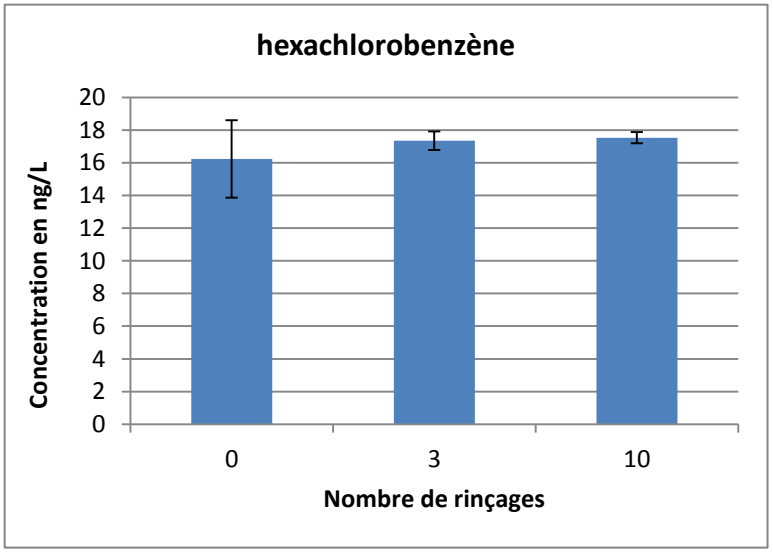

Congénère 180
Concentration en ng/L
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0
3
10
Nombre de rinçages

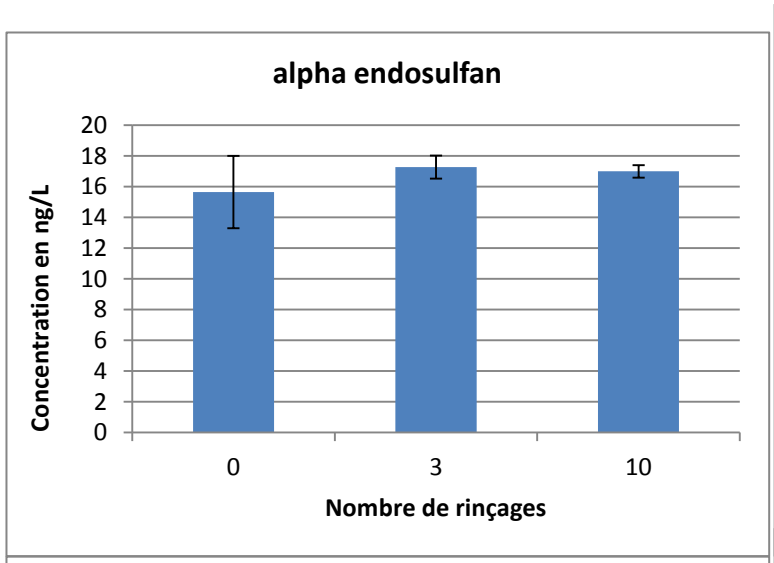

Congénère 194
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 209
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
3
10
Nombre de rinçages
alpha HCH
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages
béta HCH
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages

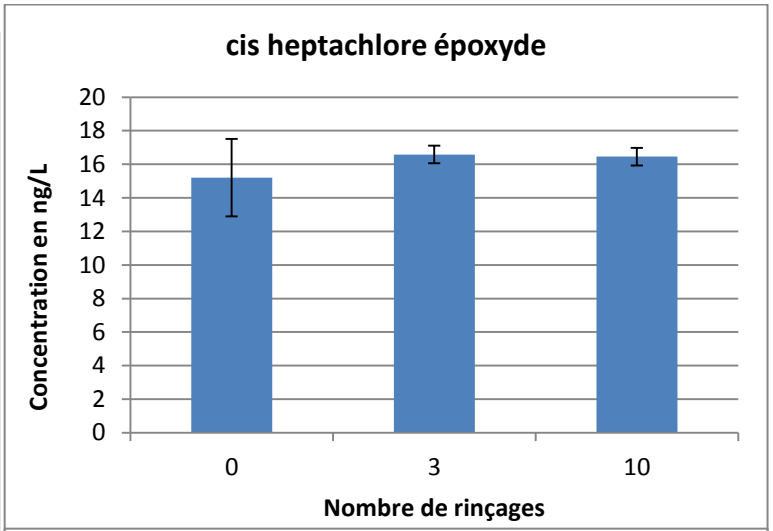

gamma HCH
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages

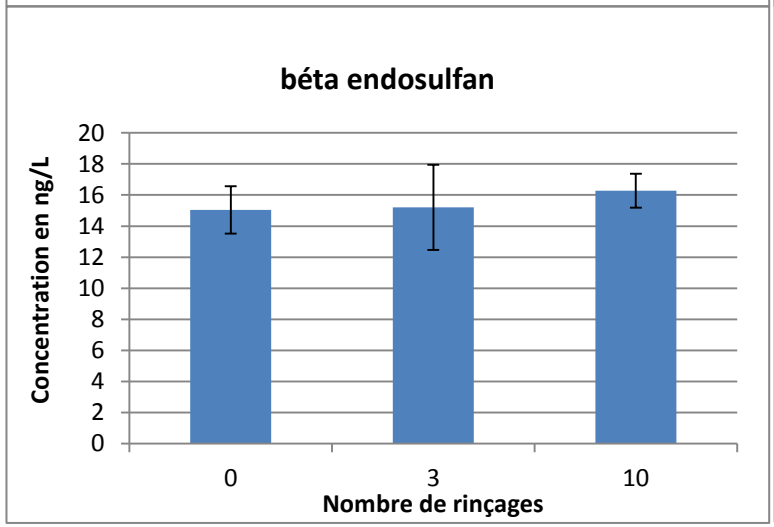

delta HCH
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages

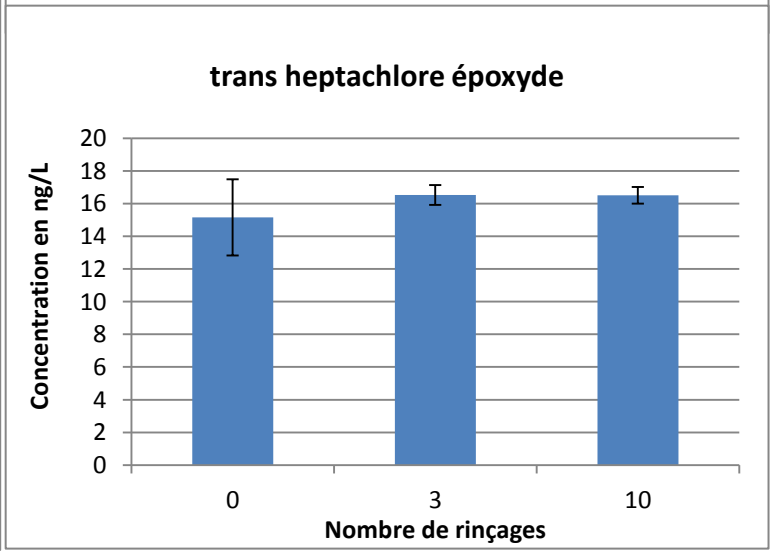

epsilon HCH
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
0
3
10
Nombre de rinçages

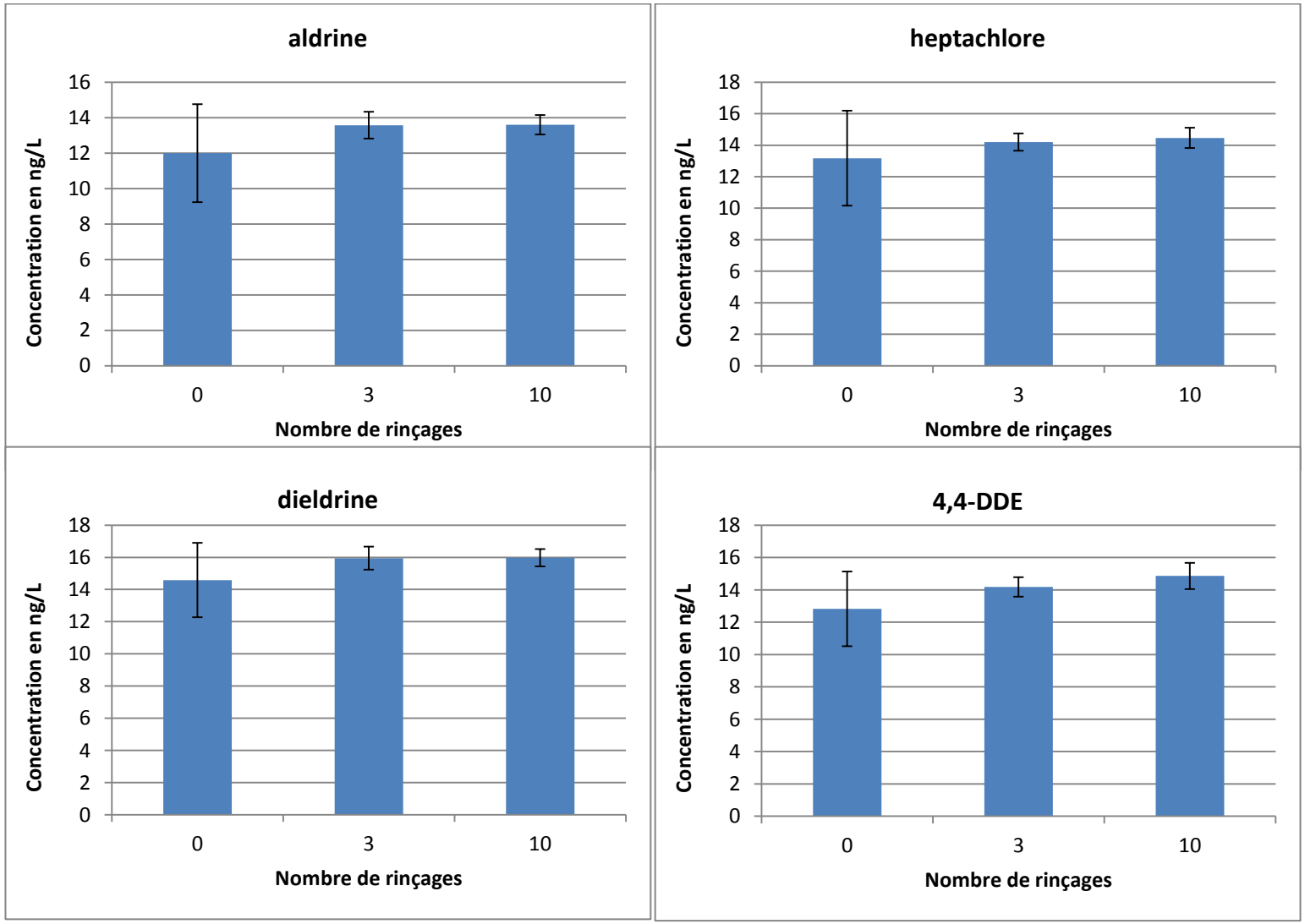

hexachlorobenzène
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages

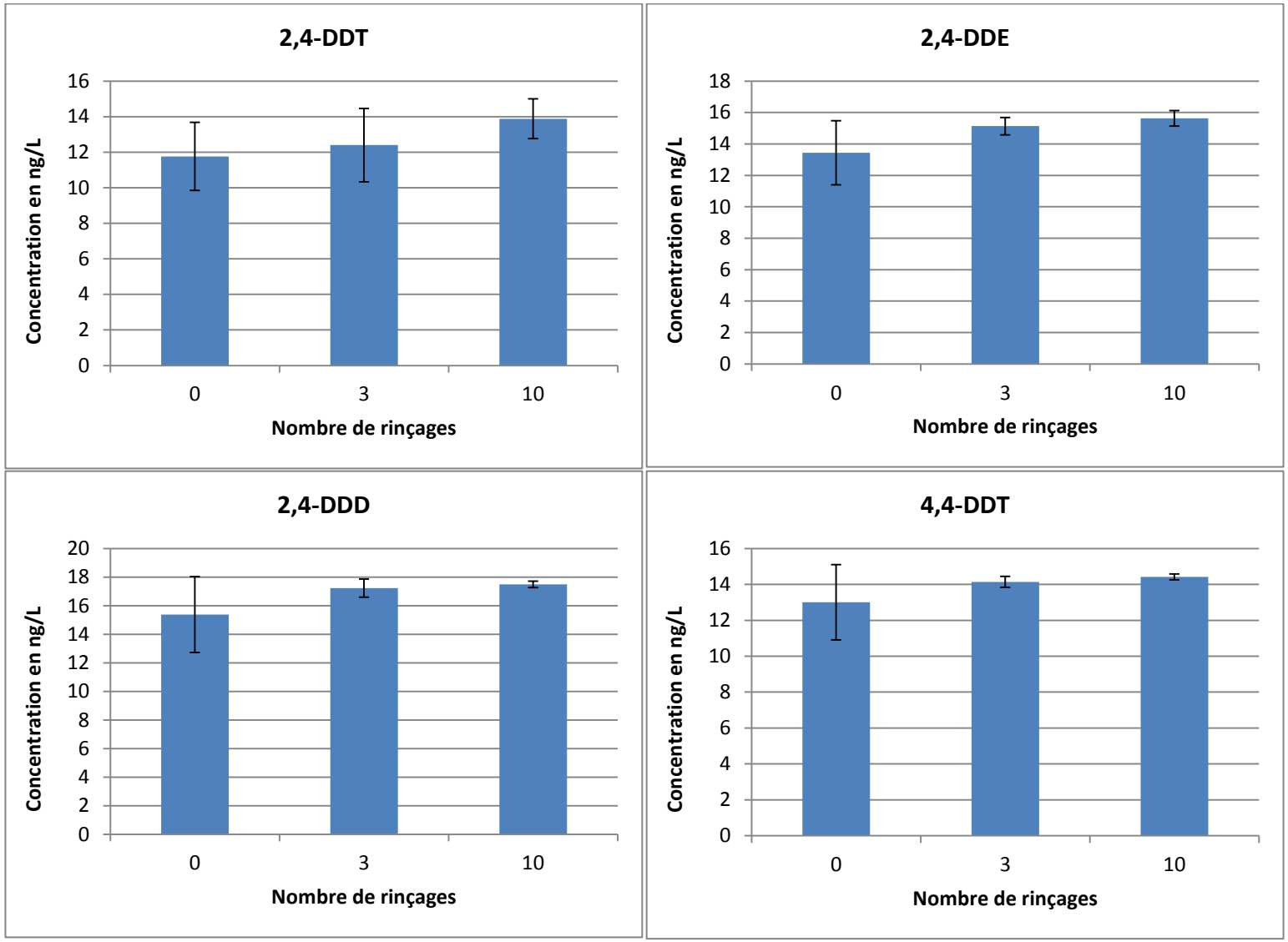

alpha endosulfan
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages

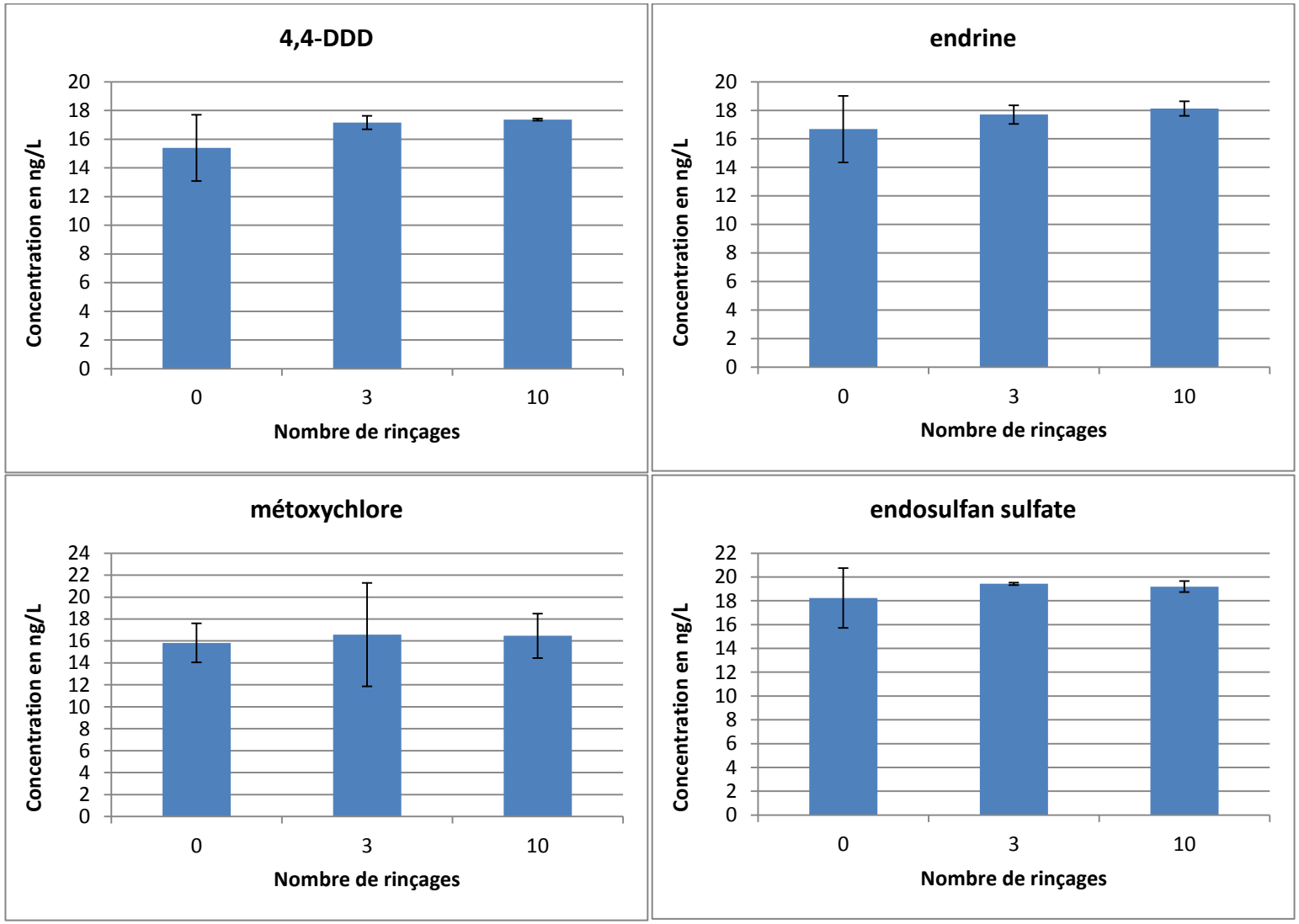

cis heptachlore époxyde
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages


béta endosulfan
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages


trans heptachlore époxyde
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages

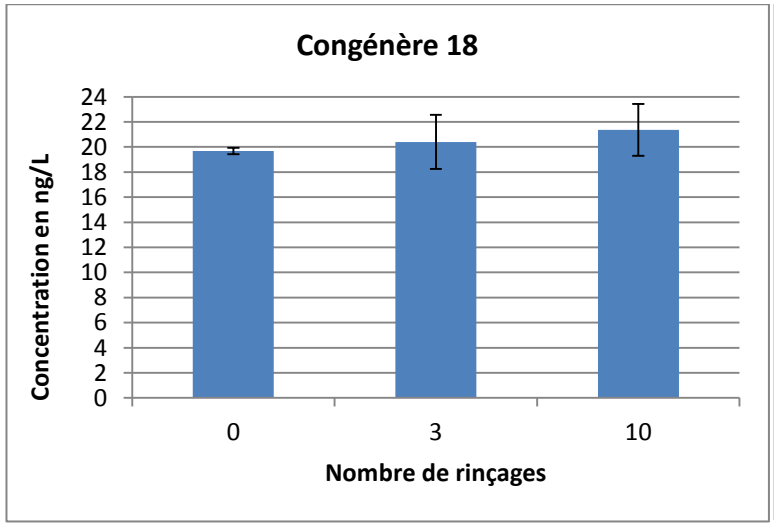

aldrine
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
3
10
Nombre de rinçages
heptachlore
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages
dieldrine
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages
4,4-DDE
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages

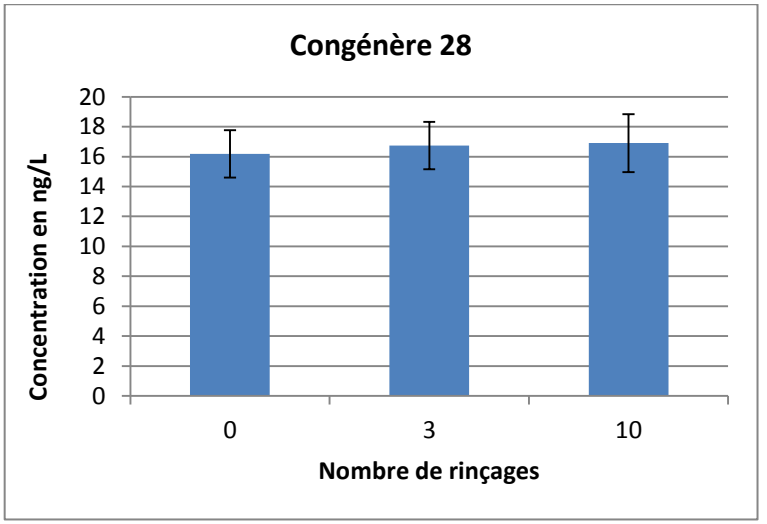

2,4-DDT
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
3
10
Nombre de rinçages
2,4-DDE
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages
2,4-DDD
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages
4,4-DDT
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
3
10
Nombre de rinçages

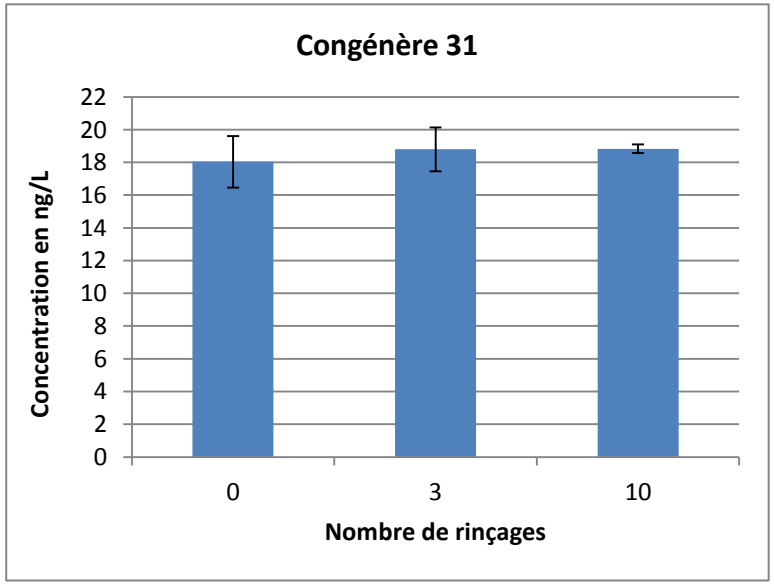

4,4-DDD
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages
endrine
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages
métoxychlore
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
0
3
10
Nombre de rinçages
endosulfan sulfate
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
0
3
10
Nombre de rinçages

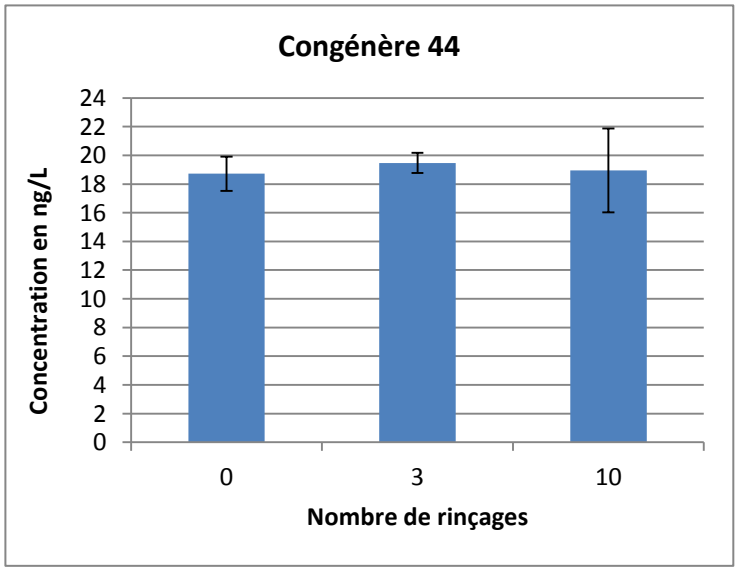
Annexe 2

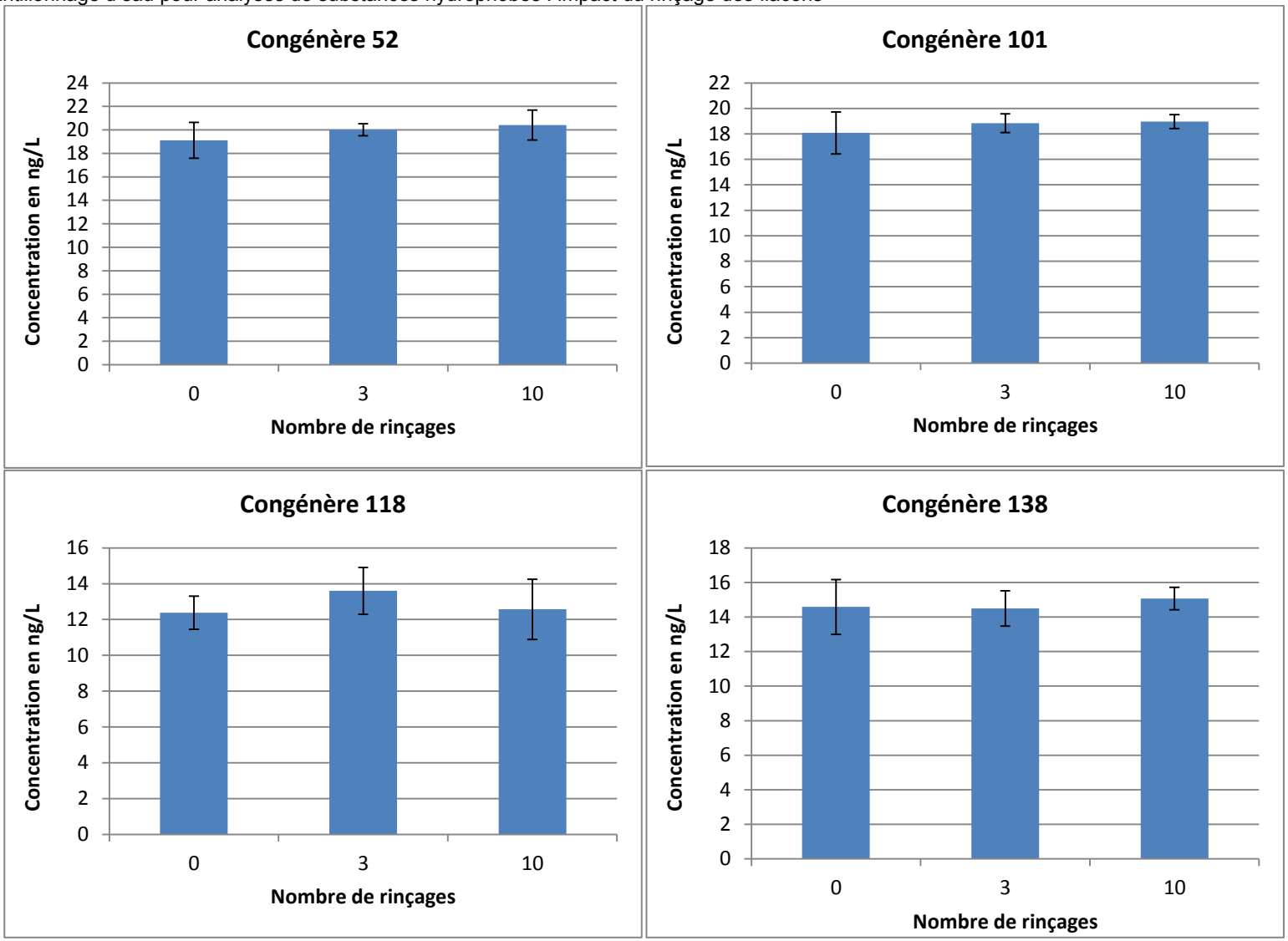
Résultats pour l’eau souterraine dopée

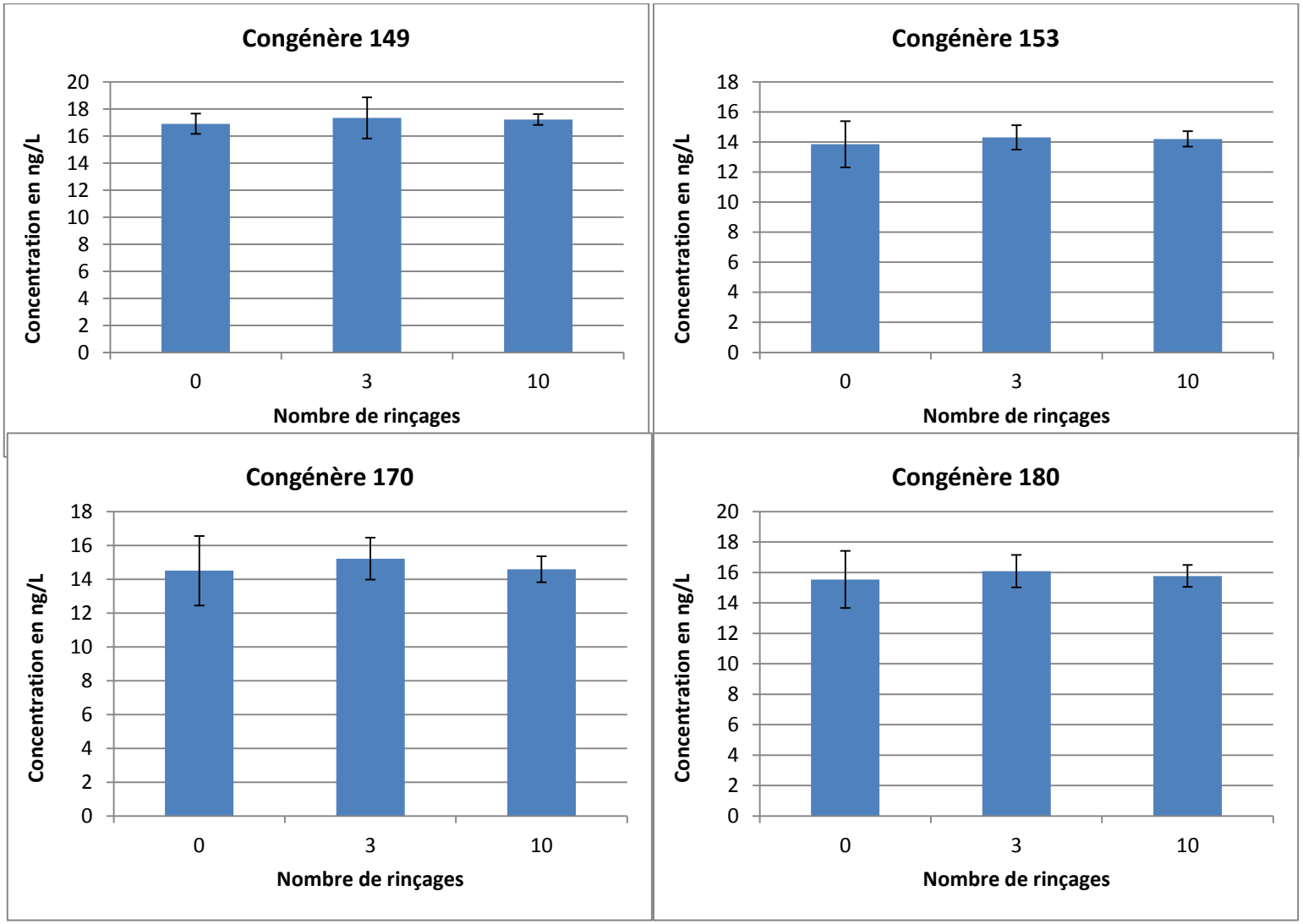

Congénère 18
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
0
3
10
Nombre de rinçages

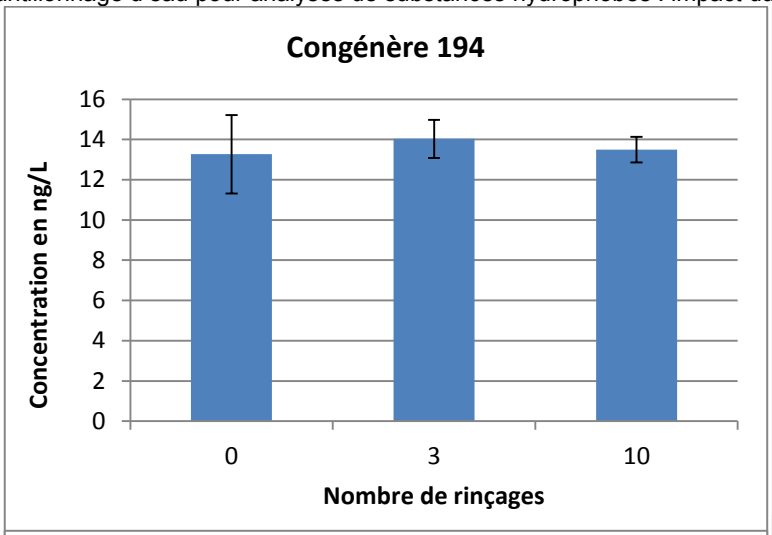

Congénère 28
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages

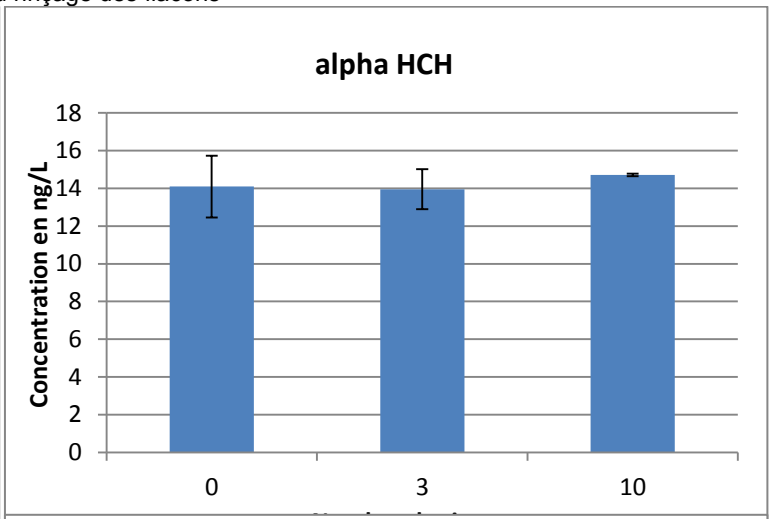

Congénère 31
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
0
3
10
Nombre de rinçages

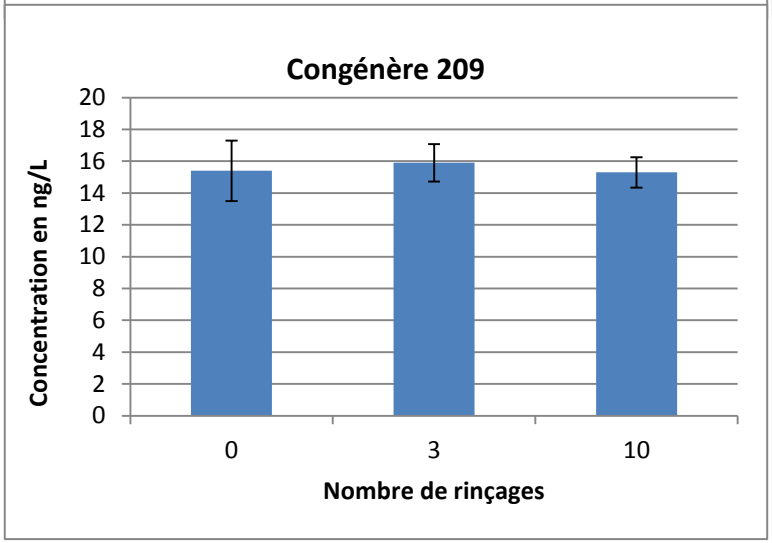

Congénère 44
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
0
3
10
Nombre de rinçages

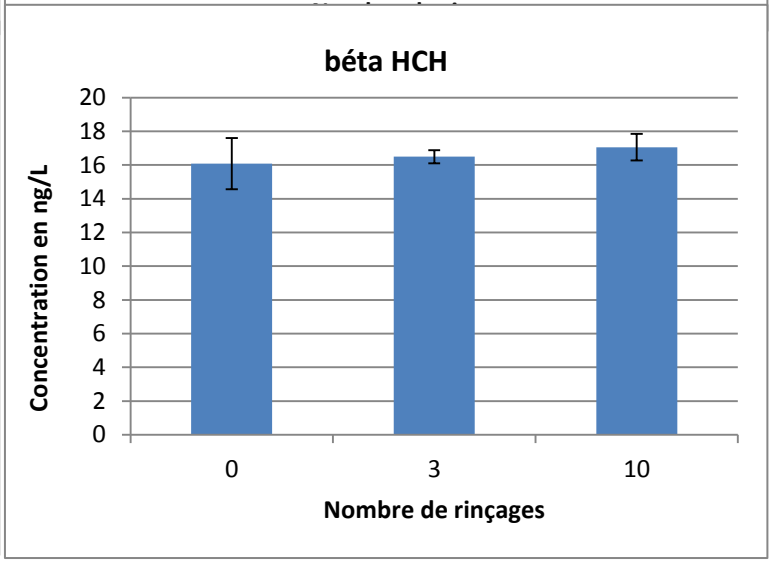

Congénère 52
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 101
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 118
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 138
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages

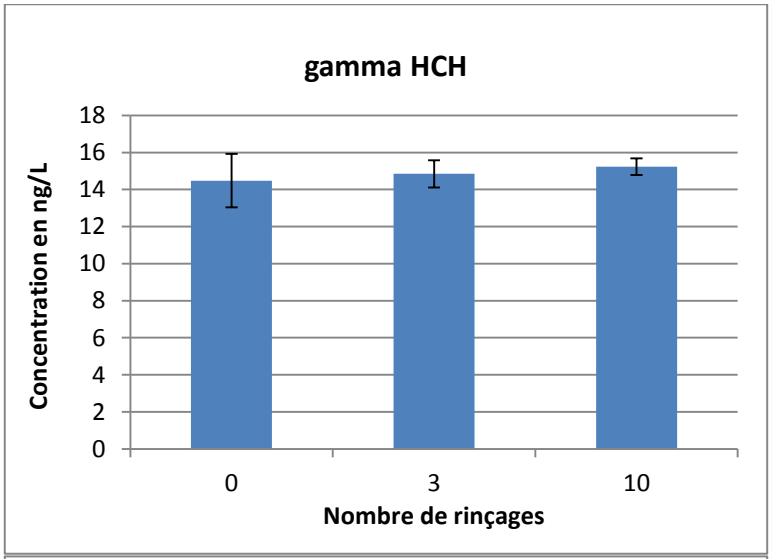

Congénère 149
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 153
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 170
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages
Congénère 180
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages

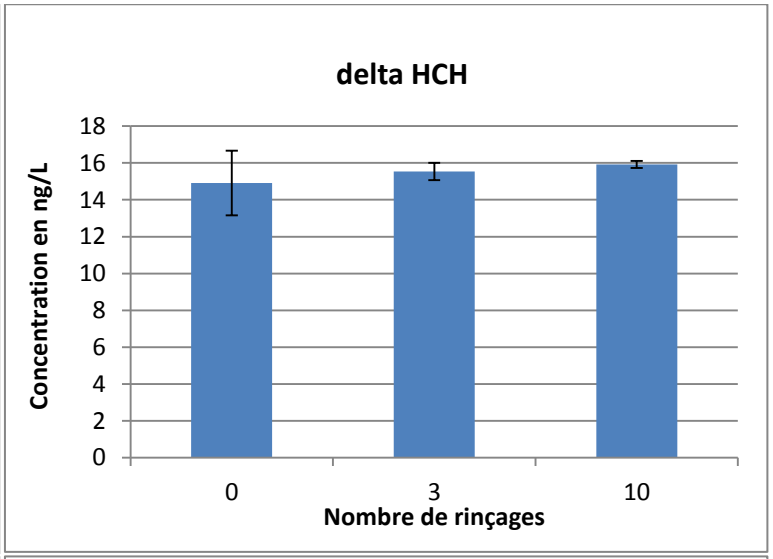

Congénère 194
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
3
10
Nombre de rinçages

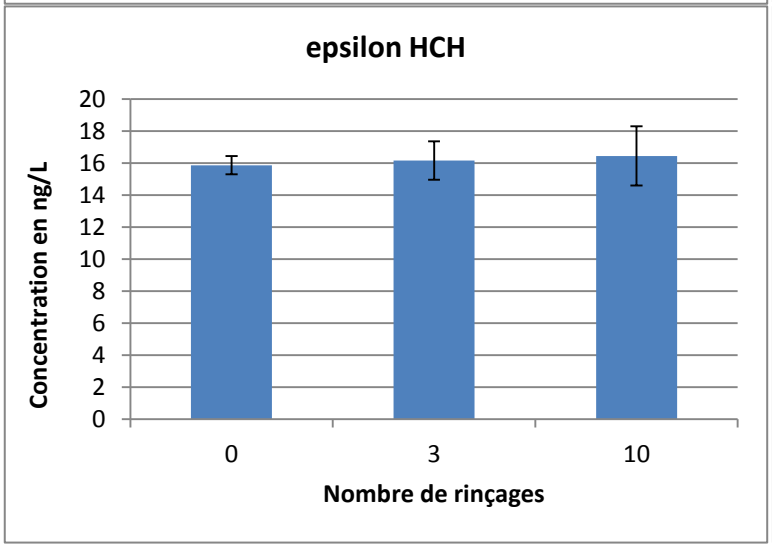

alpha HCH
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10

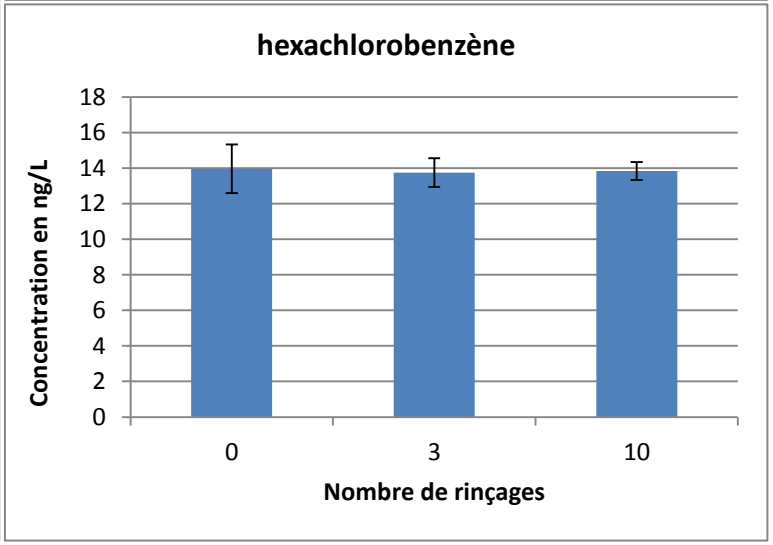

Congénère 209
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages


béta HCH
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages

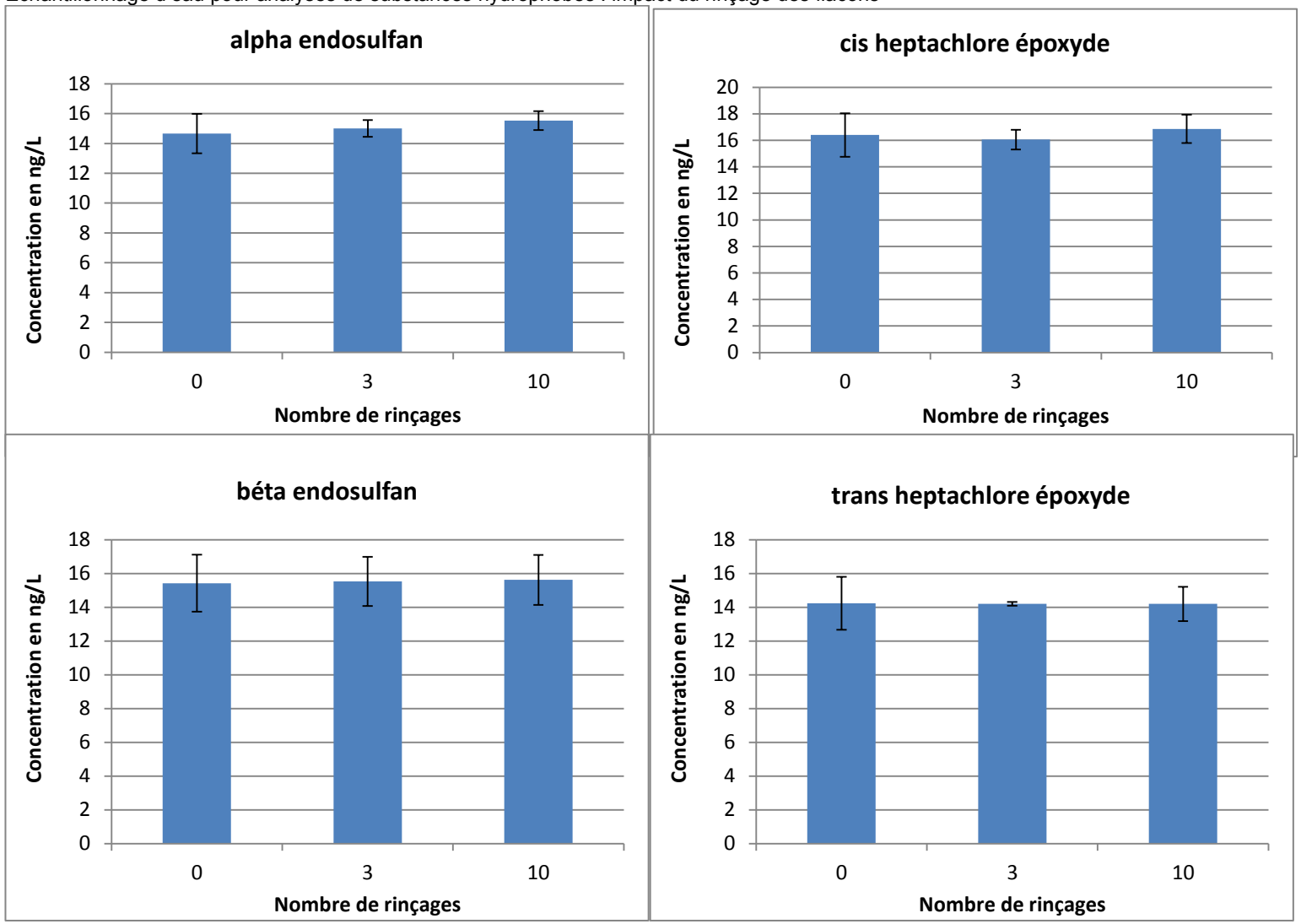

gamma HCH
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages

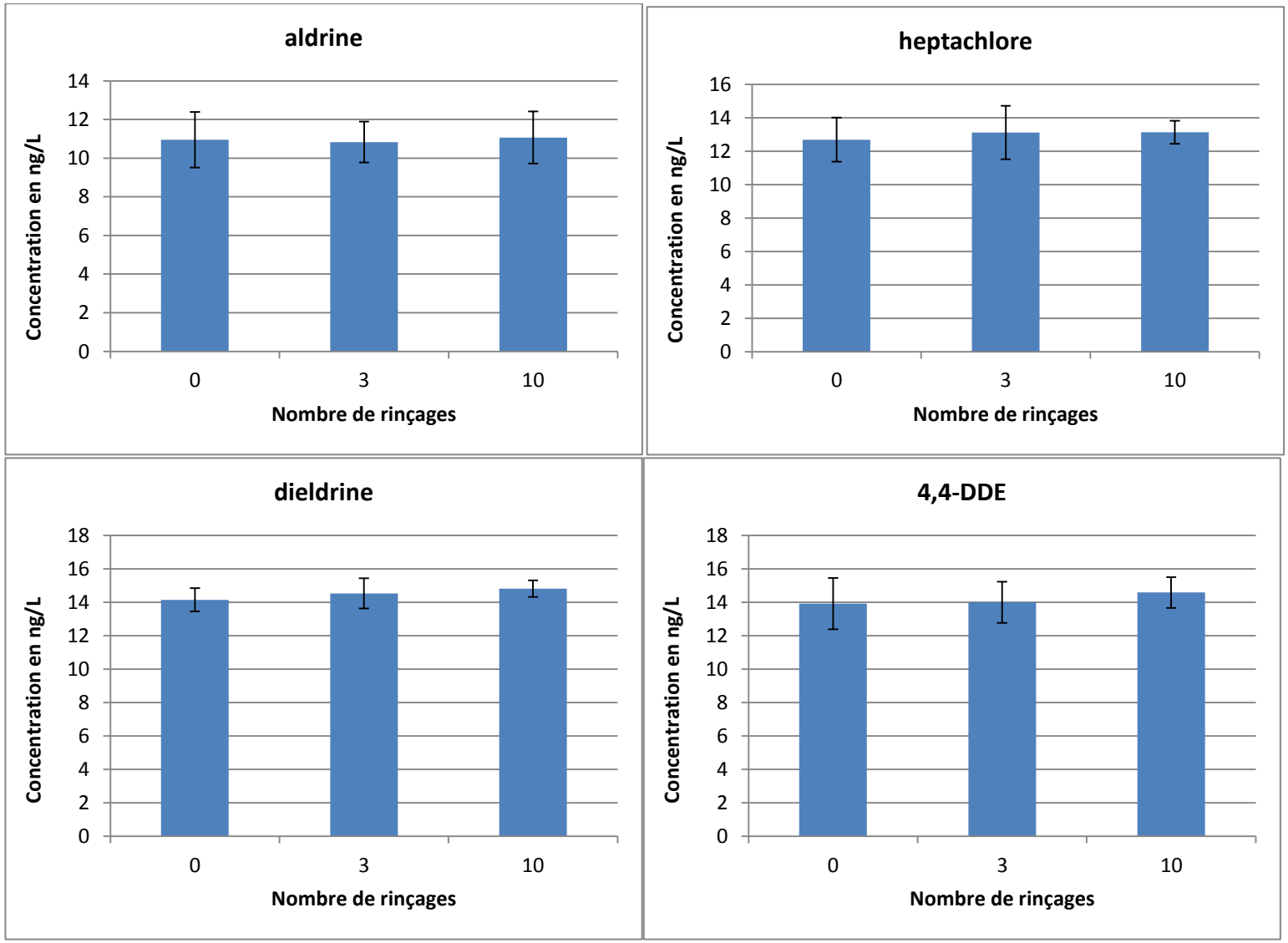

delta HCH
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages

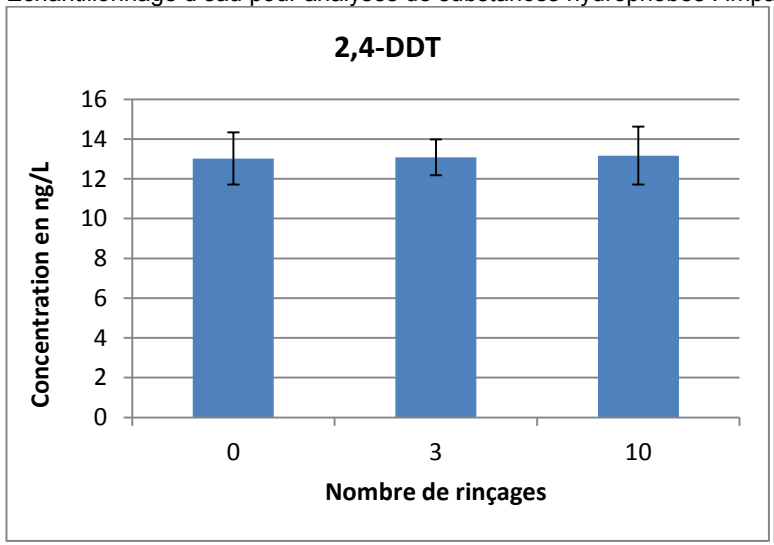

epsilon HCH
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
3
10
Nombre de rinçages

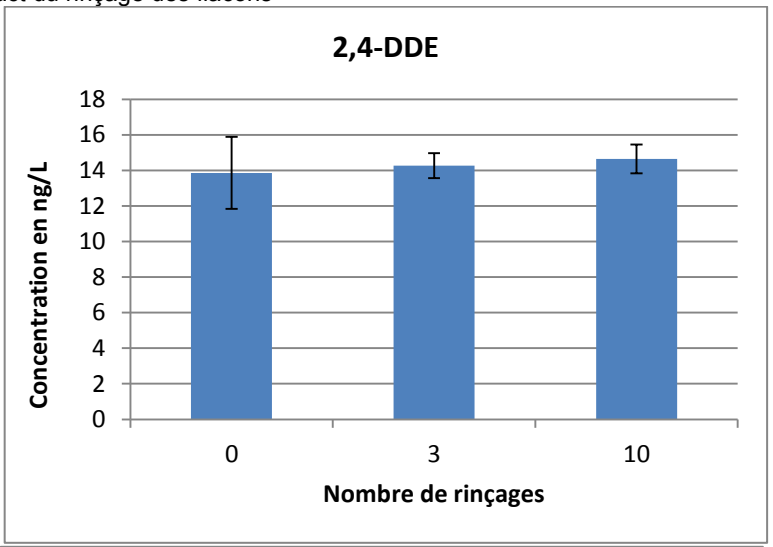

hexachlorobenzène
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages

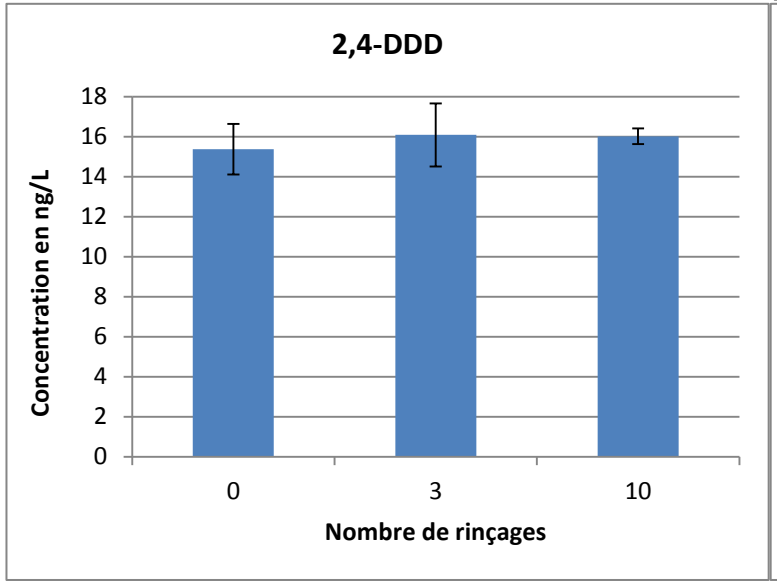
Echantillonnage d'eau pour analyses de substances hydrophobes : impact du rinçage des flacons

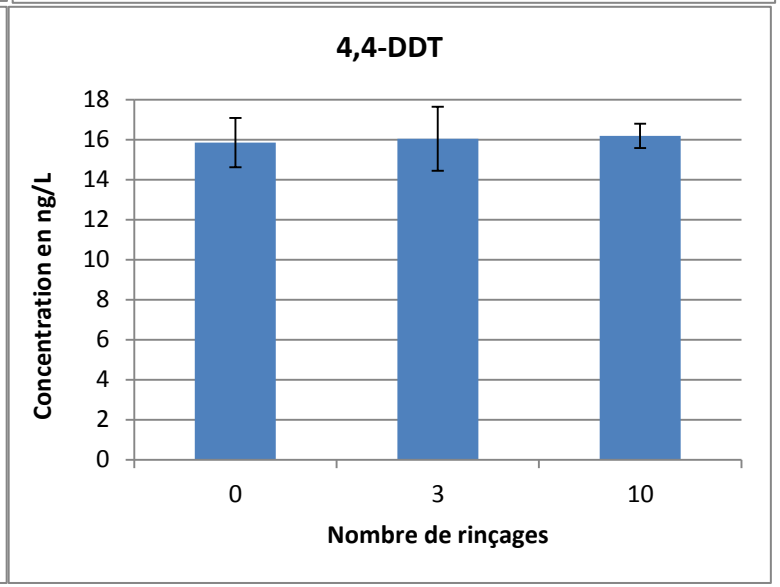


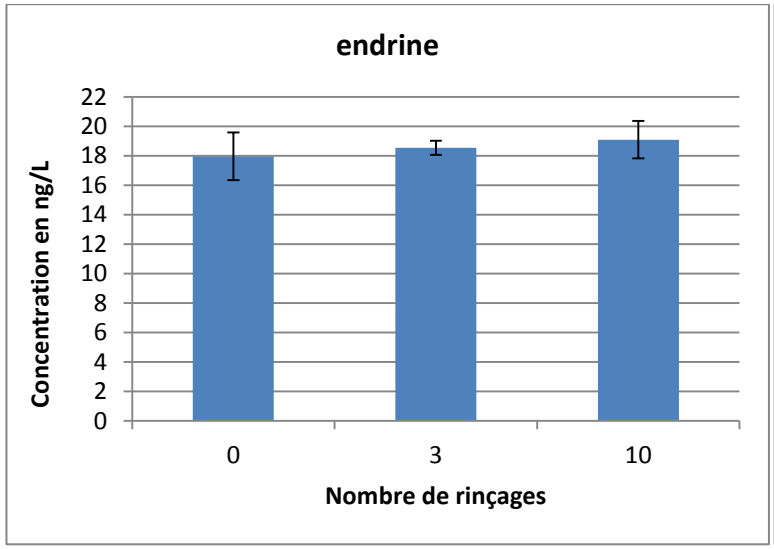

aldrine
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
0
3
10
Nombre de rinçages
heptachlore
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
3
10
Nombre de rinçages
dieldrine
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages
4,4-DDE
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages

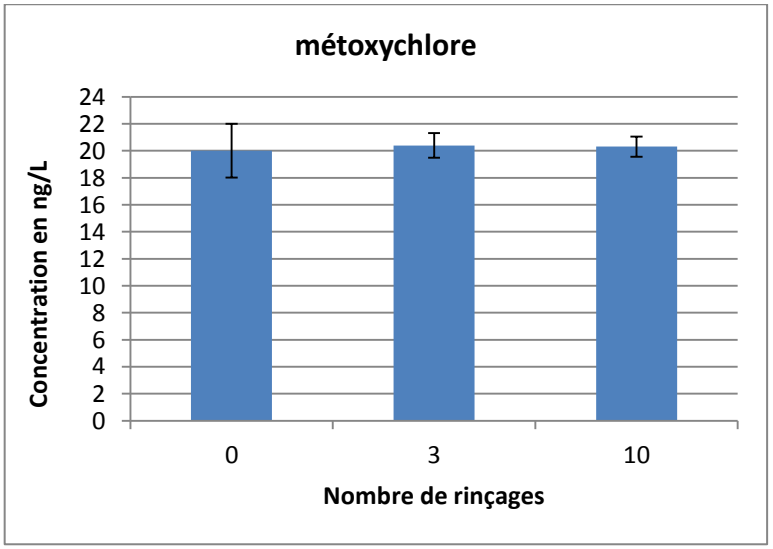

2,4-DDT
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
3
10
Nombre de rinçages

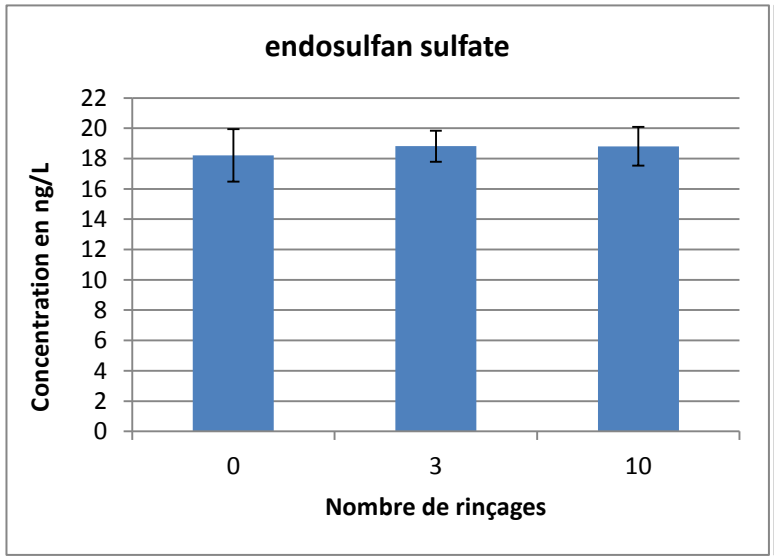

2,4-DDE
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages

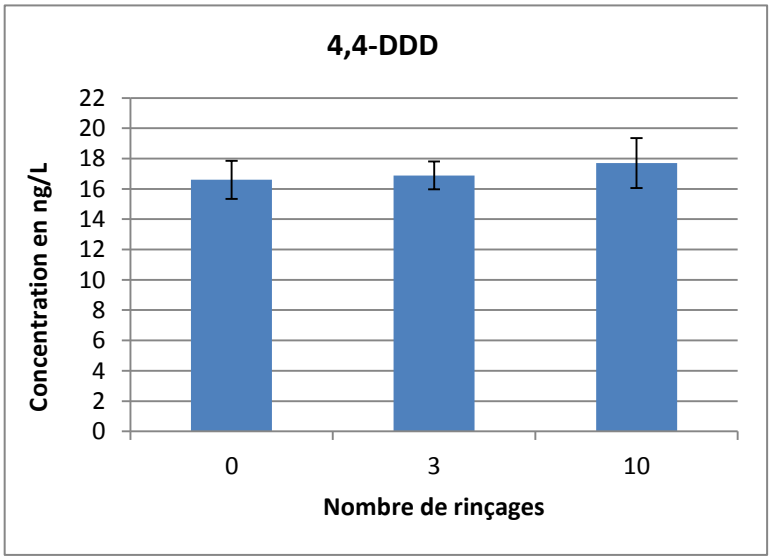

2,4-DDD
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages


4,4-DDT
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
3
10
Nombre de rinçages


endrine
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
0
3
10
Nombre de rinçages


métoxychlore
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
0
3
10
Nombre de rinçages


endosulfan sulfate
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
0
3
10
Nombre de rinçages


4,4-DDD
Concentration en ng/L
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
0
3
10
Nombre de rinçages

Centre scientifique et technique
Service Métrologie, Monitoring, Analyse
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34