

Recommandations techniques

*Opérations d'analyse physico-chimique
des eaux résiduaires urbaines et industrielles
dans le cadre des programmes de surveillance*

Contexte de programmation et de réalisation

Ce guide a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF 2016-2018, thème D « Amélioration des opérations d'analyse physico-chimique » - Action D2a1 – guide pour l'élaboration des spécifications techniques pour la surveillance des milieux aquatiques - Opérations d'analyse physico-chimique des eaux résiduaires urbaines et industrielles dans le cadre des programmes de surveillance.

Auteurs

Sophie LARDY-FONTAN (LNE)
Bénédicte LEPOUT (INERIS)
François LESTREMAU (INERIS)
Marie-Pierre STRUB (INERIS)
Marina COQUERY (Irstea)
Azziz ASSOUMANI (INERIS)
Jean-Philippe GHESTEM (BRGM)
Laurence AMALRIC (BRGM)

Contact principal

Azziz ASSOUMANI (azziz.assoumani@ineris.fr)

Référence du document

AQUAREF - Opérations d'analyse physico-chimique des eaux résiduaires urbaines et industrielles dans le cadre des programmes de surveillance - Recommandations techniques – Edition 2018

Droits d'usage

Accès public

Avec le soutien de :
**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



TABLE DES MATIÈRES

Préambule	4
1 Généralités	6
2 Qualification, habilitation du personnel	7
3 Démarche qualité.....	7
4 Responsabilités du laboratoire en matière d'échantillonnage	8
4.1 Responsabilité organisationnelle	8
4.2 Matériel à la charge du laboratoire et consignes associées	8
5 Conditionnement et transport	10
6 Responsabilités du laboratoire en matière de réception des échantillons	11
6.1 Contrôles à réception	11
6.2 Délais de mise en analyse.....	11
7 Analyse.....	11
7.1 Recommandations générales pour assurer la fiabilité des analyses.....	11
7.2 Recommandations vis-à-vis des risques de contamination	13
7.3 Cas de certaines substances problématiques.....	13
7.4 Recommandations pour l'analyse des eaux résiduaires	14
7.4.1 Homogénéisation des échantillons	14
7.4.2 Analyse des métaux.....	14
7.4.3 Paramètres indiciaires	14
7.4.4 Analyse des substances organiques	15
7.5 Analyses de confirmation	19
8 Expression des résultats et métadonnées	20
8.1 Résultats analytiques	20
8.1.1 Prise en compte des blancs	20
8.1.2 Prise en compte des rendements.....	20
8.1.3 Rendu des résultats dans le cadre d'une somme de paramètres	20
8.1.4 Rendu des résultats pour les eaux dans le cadre d'une séparation de phases pour les substances organiques	20
8.1.5 Rendu des résultats pour les organoétains cations (OTC)	22
8.1.6 Rendu des résultats pour les substances dont les étalons sont sous forme de sels...22	
8.1.7 Estimation des Incertitudes.....	22
8.2 Validation et transmission des résultats	22
9 Références.....	24
10 Liste des annexes	26

Préambule

Les guides AQUAREF regroupent les recommandations techniques d'AQUAREF pour la réalisation des opérations d'échantillonnage et d'analyse dans les programmes de surveillance chimique liés à la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et la directive-cadre « stratégie pour le milieu marin » (DCSMM). Ils portent sur les eaux superficielles (eau, sédiment, biote) continentales et marines, les eaux souterraines et les eaux résiduaires urbaines et industrielles. Ils intègrent les dispositions de l'arrêté « surveillance » du 7 août 2015, de l'arrêté « agrément des laboratoires » du 27 octobre 2011, et de l'avis « limites de quantification » qui lui est associé, et les textes relatifs à la surveillance des eaux résiduaires (arrêté du 02 février 1998 dans le cadre du contrôle périodique par un laboratoire agréé, décret du 23 décembre 2014 « SDE »¹, note technique du 12 août 2016 « RSDE STEU »²). Ces guides proposent des aspects techniques complémentaires ou des évolutions possibles par rapport aux guides ministères. Ils peuvent également être utilisés dans d'autres contextes de surveillance ou de diagnostic des milieux.

Les guides AQUAREF s'adressent aux opérateurs d'échantillonnage et d'analyse ainsi qu'aux demandeurs (maîtres d'ouvrages de prestations) qui pourront utiliser les recommandations techniques pour élaborer leurs cahiers des charges. Les guides AQUAREF ne se substituent pas au guide ministériel³ mais propose des aspects techniques complémentaires ou des évolutions possibles par rapport à celui-ci.

Les recommandations techniques formulées sont basées sur l'état de l'art disponible à la date de rédaction, dont les retours d'expériences et les résultats des études AQUAREF. Certaines de ces recommandations émanent de discussions avec les laboratoires prestataires. Elles visent à concilier l'objectif de fiabilité des données et la faisabilité opérationnelle de mise en œuvre. Les recommandations de ce guide s'appuient sur les textes réglementaires en vigueur au moment de sa rédaction. Il est conseillé aux laboratoires et aux demandeurs de veiller à disposer des dernières versions en vigueur de ces textes.

Les termes « recommande », « doit » ou « recommandation » utilisés dans les guides AQUAREF indiquent que les pratiques décrites sont indispensables pour la qualité des données in fine. Des pratiques alternatives peuvent être mises en œuvre s'il est démontré que celles-ci conduisent à des résultats équivalents à la pratique recommandée. Les termes « propose » ou « proposition » sont utilisés pour des préconisations complémentaires, non indispensables, visant à répondre à des exigences qualitatives accrues/renforcées.

Pour les dispositions techniques non indiquées dans ses guides, AQUAREF recommande de s'appuyer sur les normes et documents techniques de référence en vigueur.

Certaines données techniques concernant les substances intégrées dans les programmes de surveillance des eaux résiduaires urbaines et industrielles, ne sont pas disponibles ou consolidées. Pour ces substances, les recommandations d'AQUAREF sont basées sur les bonnes pratiques génériques et sont susceptibles d'évoluer.

Les guides AQUAREF n'ont pas de valeur réglementaire. Leur utilisation, intégrale ou partielle, est faite sous la seule et entière responsabilité de l'utilisateur.

¹ Le terme SDE (substances dangereuses pour l'environnement) renvoie au calcul de la redevance pour pollution d'origine non domestique.

² Note technique relative à la recherche et à la réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau (RSDE) brutes et traitées de stations de traitement des eaux usées (STEU)

³ « Guide de mise en œuvre relatif aux opérations d'échantillonnage et d'analyse de substances dans les rejets aqueux des ICPE », Ministère de la Transition écologique et solidaire, 2018

Les concepts et les définitions nécessaires à la lecture des guides sont regroupés dans un document unique « Opérations d'échantillonnages et d'analyses physico-chimiques pour la surveillance des milieux aquatiques – Définitions ».

http://www.aquaref.fr/system/files/Definitions_echantillonnage_analyse_VF.pdf

Les codes SANDRE indiqués sont applicables à la date de publication, mais susceptibles d'évolution ultérieure. Il appartient à l'utilisateur de vérifier leur actualisation :

<http://www.sandre.eaufrance.fr/Rechercher-une-donnee-d-un-jeu>.

Chaque guide est référencé par son année de mise à jour. La dernière version annule et remplace les versions précédentes.

Guides AQUAREF disponibles :

<http://www.aquaref.fr/guide-recommandations-techniques-aquaref>

Guides échantillonnage « milieu »

- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en eau souterraine
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en plan d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental
- Guide des opérations d'échantillonnage en milieu marin (eau, sédiment, biote)

Guide conditionnement transport « biote »

- Conditionnement et transport des échantillons biote (poisson) en milieu continental (cours d'eau – plan d'eau)

Guides analyse « milieu »

- Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental
- Guide des opérations d'analyse physico-chimique du biote en milieu continental
- Guide des opérations d'analyse physico-chimique des sédiments et du biote en milieu marin

Spécificité DOM

- Opérations d'échantillonnage d'eau pour la surveillance des milieux aquatiques - Module spécifique DOM

Guides eaux résiduaires

- Guide technique opérationnel des pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel
- Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux résiduaires urbaines et industrielles dans le cadre des programmes de surveillance

1 Généralités

Ce guide porte sur l'analyse substances chimiques (éléments majeurs et micropolluants) et de paramètres indiciaires dans les eaux résiduaires de tout type (ICPE⁴ et STEU). Il peut être appliqué dans le cadre d'une analyse réglementaire et dans une optique d'étude prospective.

Comme pour l'échantillonnage, la bonne pratique de l'analyse conditionne la fiabilité et la comparabilité des données de mesure et donc l'interprétation que l'on pourra en faire. Il est donc indispensable de prendre toutes les dispositions pour assurer la représentativité des échantillons lors du processus d'analyse au laboratoire depuis leur prise en charge jusqu'au rendu des résultats.

Une bonne coordination entre l'organisme d'échantillonnage et le laboratoire⁵ est indispensable pour assurer la qualité des données notamment pour les étapes suivantes : respect des délais échantillonnage-analyse, respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation, transport.

Le présent guide formule différentes recommandations en matière d'opérations d'analyses. En raison de leurs diversités, ce guide ne peut prétendre à un caractère exhaustif. AQUAREF recommande que pour les dispositions non indiquées dans ce guide, notamment relatives à la validation des méthodes analytiques, les opérateurs d'analyses prennent comme références les normes et guides en vigueur :

- la norme NF T 90-210 (2018) « Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire » [1] ;
- la norme NF ISO 11352 (2013) « Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité » [2] ;
- la norme FD T90-230 (2015) « Qualité de l'eau - Caractérisation des méthodes d'analyses - Guide pour la sélection d'une matrice représentative d'un domaine d'application » [3] ;
- la norme XP T 90-214 (2018) « Qualité de l'eau - Caractérisation d'une méthode - Critères pour l'évaluation d'une méthode d'analyse pour la détermination de composés organiques multi-classes par spectrométrie de masse » [4] ;

Le document suivant, en cours d'élaboration à la date de rédaction de ce guide, peut également être considéré :

- Projet de norme Pr FD T 90-240 « Qualité de l'eau - Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité de paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau ».

Les indications relatives à l'échantillonnage des eaux résiduaires sont disponibles dans le guide AQUAREF correspondant [5]. A ce stade, le présent guide ne prévoit pas de spécificités DROM.

⁴ Installation classée pour la protection de l'environnement

⁵ Dans ce guide, le terme laboratoire désigne le laboratoire en charge des analyses

2 Qualification, habilitation du personnel

Les intervenants en charge de l'analyse doivent être qualifiés et habilités par leur organisme d'appartenance.

Dans le cas d'une utilisation liée à une relation contractuelle entre un demandeur et un prestataire, AQUAREF recommande que le prestataire apporte la preuve de la lecture de ce document et de tout autre document technique de référence attaché au programme de surveillance concerné (attestation de lecture par exemple).

3 Démarche qualité

Le demandeur s'assure que le laboratoire applique un système de gestion de la qualité conforme à la norme NF EN ISO/CEI 17025 ou à toute autre norme équivalente reconnue à l'échelle internationale (l'équivalence éventuelle est à justifier par le laboratoire). L'accréditation par un organisme national d'accréditation répond à cette exigence.

Si les substances entrent dans le champ de l'agrément, le laboratoire et ses éventuels sous-traitants doivent disposer de cet agrément.

Dans le cas où, pour une substance donnée, le laboratoire se déclare d'un système d'assurance qualité (accréditation par exemple), les résultats pour cette substance doivent être remis sous couvert de ce système qualité, sauf exception dûment justifiée et acceptée par le demandeur. Dans son offre remise au demandeur, le laboratoire doit préciser les critères d'exception qui conduisent à la remise d'un résultat hors accréditation (délais de réception, température...).⁶

Le laboratoire rédige un plan d'assurance qualité. Ce document précise notamment les moyens que l'organisme (ainsi que sous-traitant et co-traitant) met à disposition pour assurer la réalisation des analyses dans les meilleures conditions et la responsabilité des différentes parties. Il liste notamment les documents de référence à respecter et propose un synoptique des organismes intervenants en précisant leur rôle et responsabilité dans le processus. Le plan d'assurance qualité détaille également les modalités de mise en œuvre des présentes recommandations techniques qui ne seraient pas prises en compte par le système d'assurance qualité du laboratoire.

Le laboratoire met en œuvre, pour chaque méthode, les contrôles nécessaires permettant d'assurer la fiabilité des résultats (participation à des comparaisons interlaboratoires, utilisation de matériaux de référence certifiés, ajouts dosés, étalons marqués, dilution de minéralisats, cartes de contrôle, blancs de méthode et doubles analytiques...).

Le laboratoire doit, en concertation avec l'organisme d'échantillonnage, organiser les contrôles qualité liés aux opérations d'échantillonnage. Il a la charge de fournir l'ensemble des consignes et matériels nécessaires à leur réalisation.

La traçabilité documentaire des opérations doit être assurée à toutes les étapes de la préparation de la campagne jusqu'à la restitution des données.

⁶ A ce jour, il n'est pas possible pour un laboratoire d'être accrédité par le COFRAC sur l'analyse d'eaux résiduaires dans le cas d'une analyse dissociée des phases aqueuse et particulaire, et spécifiquement sur le rendu des résultats pour la phase particulaire (notamment dans le cas d'échantillons avec un taux de MES > 250 mg/L).

4 Responsabilités du laboratoire en matière d'échantillonnage

4.1 Responsabilité organisationnelle

Un responsable chargé d'assurer la bonne coordination entre les opérations d'échantillonnage et les analyses de laboratoire doit être identifié. Cette coordination est particulièrement importante pour les étapes suivantes :

- respect des délais échantillonnage-analyse,
- respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation et transport.

Le laboratoire est responsable,

- du choix technique du matériel cité en 4.2,
- de l'approvisionnement et de la vérification de l'absence de contamination de celui-ci,
- de la transmission des consignes d'utilisation du flaconnage, de conditionnement et de transport des échantillons.

4.2 Matériel à la charge du laboratoire et consignes associées

Le laboratoire doit :

- mettre à la disposition des opérateurs d'échantillonnage les flacons (les flacons à large ouverture sont à privilégier) pour le sous-échantillonnage, les réactifs et le matériel nécessaire au conditionnement et transport des échantillons (glacières, blocs eutectiques, enregistreurs de température...). Ce matériel doit avoir la capacité de maintenir une température de transport de 5 ± 3 °C. Pour le suivi de la température, plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre flacon, enregistreur [6]. La méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence et sa performance doit être décrite dans le rapport d'essai ;
- s'assurer que le matériel fourni est exempt de contamination (réalisation régulière de blancs de flaconnage par exemple selon la norme NF X06-021 [7], réactifs, matériel...) ;
- s'assurer que les volumes prélevés sont compatibles avec la réalisation de l'analyse de l'ensemble des substances et paramètres ;
- identifier clairement les flacons vis-à-vis de l'analyse à réaliser ;
- fournir aux opérateurs d'échantillonnage, avant le début de la campagne d'échantillonnage, les consignes liées au flaconnage (nature, volume, mode de remplissage et de leur manipulation), à l'étiquetage, au conditionnement des échantillons sur site, les éventuelles consignes de rinçage des flacons, et les consignes liées aux conditions de transport. AQUAREF recommande que les dispositions des normes en vigueur, et notamment celles de la norme NF EN ISO 5667-3 [8], constituent la base de ces consignes. Le choix du rinçage ou non des flacons est du ressort du laboratoire. En cas de rinçage, AQUAREF recommande d'utiliser de l'eau exempte des substances à analyser (par exemple, eau de source, eau ultrapure), pour éviter une contamination des échantillons ;
- fournir, le cas échéant, le matériel nécessaire à la réalisation de contrôle qualité échantillonnage (flaconnage supplémentaire, eau de blanc...).

AQUAREF ne recommande pas la pratique de pré-conditionnement des flacons quelle que soit la substance (par exemple ajout de stabilisant). Dans le cas contraire, le laboratoire devra avoir la preuve (documentaire ou expérimentale) que la pratique de pré-conditionnement des flacons n'a pas d'impact sur la fiabilité des analyses. Le laboratoire devra garantir une identification claire des flacons contenant un agent de conservation et préciser une date limite d'utilisation des flacons pré-conditionnés.

Ces éléments doivent être envoyés suffisamment à l'avance afin que les opérateurs d'échantillonnage puissent organiser la campagne dans les bonnes conditions (par exemple respecter les durées de mises au froid des blocs eutectiques).

Pour éviter les risques de casse, l'utilisation de systèmes de calage pour les flacons en verre est nécessaire.

Recommandation pour le flaconnage destiné au sous-échantillonnage pour envoi au laboratoire

Le Tableau 1 présente les flaconnages qu'il est possible d'employer pour les opérations de sous-échantillonnage. La norme NF EN ISO 5667-3 [8] émet des recommandations spécifiques sur certains métaux et composés organiques. AQUAREF recommande l'usage de flacons à col large afin de faciliter les opérations de sous-échantillonnage.

Tableau 1 : Propositions en termes de flaconnage destiné au laboratoire pour l'analyse de certaines substances dans les eaux résiduaires

Substances	Type de flacon	Type de bouchon
Métaux (hormis le mercure)	Plastique (PE, PP, téflon de type FEP ou PFA)	Bouchons en matériaux similaires non pigmentés [*] inertes
Mercure	En verre borosilicaté, en quartz, ou en téflon (FEP, PFA)	Bouchons en matériaux similaires non pigmentés [*] inertes
COV/COHV ^{**}	En verre	Opercules sertis type pénicilline ou Flacons type "espace de tête" à vis, septum PTFE
Micropolluants organiques (hormis exceptions listées ci-dessous)	En verre teinté pour les substances photosensibles En verre pour les substances non photosensibles Dans tous les cas : flacons non pelliculés	Bouchons inertes (avec capsule téflon)
Glyphosate, AMPA Aminotriazole	Plastique (PE, PP, FEP, PFA)	Bouchons inertes (PE, PP, PTFE)
PFCs	Plastique (PE, PP ; à l'exclusion du téflon type PTFE, PFA, FEP)	Bouchons inertes (PE, PP)

^{*} : non colorés, afin d'éviter le relargage de sels métalliques

^{**} : il est conseillé de dupliquer cet échantillon afin d'avoir la possibilité de réaliser une deuxième détermination si besoin.

PP : Polypropylène, PE : Polyéthylène (incluant PEBD : Polyéthylène basse densité, PEHD : Polyéthylène haute densité), PTFE : Polytétrafluoroéthylène, FEP : Ethylène-propylène fluorés, PFA : Perfluoroalkoxy. COV/COHV : composés organiques/halogénés volatils, AMPA : acide aminométhylphosphonique, PFCs : composés perfluorés.

La liste des substances présentées dans le Tableau 1 pour lesquelles des spécifications sont fournies est non-exhaustive. Si le laboratoire utilise un matériel différent à celui indiqué dans le Tableau 1, AQUAREF recommande que le demandeur dispose de preuves (documentaire ou expérimentale) de la part de celui-ci que cela n'impacte pas la fiabilité des données.

Dans tous les cas, le laboratoire doit vérifier que les flacons choisis sont compatibles avec l'analyse du paramètre qu'il revendique (réalisation de blancs flaconnage...).

Pour les paramètres indiciaires, se référer aux normes spécifiques indiquées en 7.4.3.

5 Conditionnement et transport

Cf. Guide technique opérationnel : pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel, AQUAREF, 2011 [5].

6 Responsabilités du laboratoire en matière de réception des échantillons

6.1 Contrôles à réception

Le laboratoire doit effectuer un contrôle des échantillons à réception. Ce contrôle porte sur l'intégrité des échantillons, la conformité de l'identification, le nombre de flacons, le délai entre la fin de l'échantillonnage et la réception, et la température de l'enceinte frigorifique (5 ± 3 °C). Ce contrôle doit être enregistré.

En cas de non-respect du délai entre échantillonnage et analyse (Cf. 6.2) et/ou de la température de l'enceinte (supérieure à 8 °C ou inférieure à 2 °C), le laboratoire doit avertir le demandeur immédiatement et des actions correctives devront être engagées.

Le demandeur garde la possibilité de ne pas admettre les échantillons.

6.2 Délais de mise en analyse

Le laboratoire doit respecter des délais de mise en analyse compatibles avec les prescriptions des normes en vigueur ou les dispositions validées par le laboratoire. Le délai de mise en analyse correspond au temps entre la fin de l'échantillonnage et les étapes analytiques critiques destinées à éviter l'évolution de l'échantillon.

Par défaut (et sauf indication contraire des normes en vigueur), AQUAREF recommande que le laboratoire démarre au plus tard le lendemain de la fin de l'échantillonnage sans rupture de la chaîne du froid, les étapes analytiques critiques destinées à éviter l'évolution de l'échantillon pour le paramètre considéré, à savoir filtration/centrifugation et/ou stabilisation (ajout agent de conservation, froid...) et/ou extraction.

Un délai de mise en analyse plus long peut être accepté sous réserve que la stabilité de la substance soit démontrée (preuve documentaire ou expérimentale) et que ce délai n'ait pas d'autre impact sur la fiabilité des analyses. Le laboratoire doit communiquer ces informations au demandeur.

Des données de stabilité des substances organiques dans les eaux de surface sont disponibles dans des documents spécifiques, dont les références sont données dans le guide AQUAREF analyse milieu [9]. Ces données ne sont pas suffisantes pour attester de la stabilité d'une substance dans les eaux résiduaires mais elles peuvent être utilisées comme points d'alerte sur l'instabilité de certaines substances.

7 Analyse

7.1 Recommandations générales pour assurer la fiabilité des analyses

Les limites de quantification et les incertitudes de mesure revendiquées par substance par le laboratoire doivent respecter la version en vigueur de l'arrêté portant sur les modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement [10] et de l'avis [11] associé, la note technique du 12 août 2016 [12] et les

autres textes réglementaires en vigueur (arrêtés préfectoraux, arrêté substances dangereuses pour l'environnement-SDE...).

Afin de garantir la qualité des données de mesure, AQUAREF recommande que :

- Le laboratoire s'engage à réaliser les analyses dans le respect des prescriptions des normes NF, EN ou ISO lorsqu'elles existent et répondent aux performances analytiques décrites dans l'avis associé à l'arrêté d'agrément [11] et la note technique du 12 août 2016 « RSDE STEU ». Les méthodes d'analyse utilisées par le laboratoire doivent être (par ordre décroissant de priorité) :
 - 1) des méthodes pour lesquelles le laboratoire est agréé,
 - 2) des méthodes pour lesquelles le laboratoire est accrédité selon le référentiel NF EN ISO 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée dans l'offre si cette option est choisie),
 - 3) en l'absence d'accréditation, des méthodes validées pour le domaine d'application considéré (matrice et gamme de concentration) suivant les exigences de la norme NF EN ISO 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée dans l'offre). Le référentiel technique de caractérisation de performances des méthodes d'analyse des eaux est la norme NF T 90-210 (2018) [1]. Les incertitudes doivent être établies suivant la norme NF ISO 11352 [2] (cf. chap. 1) ;
- Le laboratoire tient à disposition du demandeur la justification des méthodes utilisées. Leur traçabilité documentaire doit être assurée par le laboratoire y compris le contrôle en routine des performances ;
- Le laboratoire justifie dans un document synthétique les performances des méthodes proposées ; le laboratoire précise sa politique quant à la prise en compte du rendement d'extraction et des blancs dans l'expression des résultats pour l'analyse des composés organiques ; des précisions sur ces points sont apportées dans des documents spécifiques ;
- Le laboratoire signale au demandeur préalablement à la campagne d'analyse concernée toutes modifications, notamment celles concernant les méthodes d'analyse ou leurs performances ;
- Au moins une fois par campagne et si besoin par une procédure simplifiée, le laboratoire s'engage à vérifier expérimentalement qu'il respecte toujours les performances analytiques déclarées en termes de limites de quantification, de rendement d'extraction et de blancs de méthode (i.e. : vérification sur une matrice représentative, par exemple celles décrites dans la norme FD T90-230 [3], avec mise en œuvre de l'ensemble de la méthode d'analyse, vérification des rendements...). En cas de modifications de ces performances, le laboratoire doit avertir le demandeur immédiatement et des actions correctives devront être engagées.
- Le laboratoire doit apporter une attention particulière à la qualité des étalons analytiques (nature, titration, pureté, traçabilité). Cela concerne notamment les produits de transformations ou métabolites. En effet, pour ces substances, il y a peu de recul quant à la qualité des étalons analytiques commercialement disponibles. Il n'est en outre pas toujours possible de procéder à des analyses croisées du fait du faible nombre de sources d'approvisionnement possibles et parfois du coût. Lorsqu'ils existent, le laboratoire doit utiliser des matériaux de référence certifiés étalon (poudre ou solution) afin de vérifier la justesse des étalonnages⁷. Pour les substances sous forme de sels, si le laboratoire réalise lui-même ses solutions, se rapporter au paragraphe 8.1.6. S'il a recours à des solutions

⁷ La liste de MRC étalons disponibles (2014) pour les substances de la surveillance est disponible sous : <https://www.aquaref.fr/inventaire-mrc-disponibles-substances-prioritaires-dce>. Publication de la version 2018 en cours à date de publication de ce guide

commerciales, le laboratoire doit s'assurer que la concentration indiquée correspond à la forme suivie (par exemple, pour les sels, voir en annexe 3).

- Le contrôle des effets de matrices doit être réalisé dans la procédure analytique par exemple à travers l'utilisation de cartes de contrôle sur les étalons internes ou traceurs, ou par des ajouts dosés.

Pour les substances pour lesquelles des comparaisons interlaboratoires de type essais d'aptitude ne sont pas disponibles, il est recommandé la mise en place et la réalisation, par le laboratoire, de contrôles qualité supplémentaires : analyse en routine à une fréquence déterminée sur des matrices réelles ou sur matériaux de référence (certifiés), comparaison interlaboratoires autre que essais d'aptitude, analyse de confirmation par une méthode complémentaire... Les résultats de ces contrôles doivent être tenus à la disposition du demandeur.

7.2 Recommandations vis-à-vis des risques de contamination

Le laboratoire veille au respect de l'intégrité de l'échantillon tout au long du processus de mesure. Les risques de contamination de l'échantillon par les opérateurs ou par les environnements et matériels (stockage, laboratoire...) sont extrêmement importants et sont dépendants des substances.

AQUAREF recommande le recours à des blancs englobant l'ensemble du processus de mesure pour chaque série d'analyse.

En fonction des contaminations avérées, des recherches peuvent aller jusqu'aux pratiques des opérateurs (consommation [médicaments] ou usage de certains produits [détergents et cosmétiques], fréquence de changement des équipements de protection individuelle [EPI]) ; et à l'organisation des espaces de travail.

La réalisation des blancs méthodes doit être effectuée pour tous les paramètres. Une vigilance particulière doit être apportée aux paramètres suivants : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polychlorobiphényles (PCB), dioxines, polybromodiphényléthers (PBDE) et retardateurs de flamme bromés apparentés, alkylphénols (voir réf. mémo alkylphénols⁸), phtalates, acide perfluorooctane sulfonique (PFOS), composés organostanniques (OTC), les métaux (et plus particulièrement cuivre, zinc, cadmium, plomb et mercure). Cette liste est non-exhaustive et évolutive.

Le laboratoire doit veiller à l'organisation de l'analyse pour éviter tout risque de contamination croisée. Par exemple, cela peut être le cas si des eaux d'entrée, généralement plus contaminées, sont analysées au même moment que les eaux de sortie. C'est pourquoi, l'analyse des eaux d'entrée et de sortie peut être réalisée sur deux chaînes analytiques distinctes (préparation d'échantillon et analyse instrumentale) dédiées à chaque type d'eau. Alternativement, par exemple, dans le cas de l'analyse des deux types d'échantillons sur une même chaîne analytique, les séquences d'analyses sont construites de sorte à analyser les échantillons d'eaux de sortie, généralement moins concentrées et moins chargées, avant les eaux d'entrée.

7.3 Cas de certaines substances problématiques

Alkylphénols et polybromodiphényls éthers

Des mémos AQUAREF⁹ présentant une synthèse des informations et recommandations techniques pour l'analyse de ces 2 groupes de substances sont disponibles sur le site AQUAREF.

⁸ Mémo AQUAREF - Surveillance des alkylphénols et éthoxylats. <https://www.aquaref.fr/memos-techniques>

⁹ Mémo AQUAREF - Surveillance des PBDE. <https://www.aquaref.fr/memos-techniques>

7.4 Recommandations pour l'analyse des eaux résiduelles

7.4.1 Homogénéisation des échantillons

En raison de leur matrice complexe et de la présence de matières en suspension (MES), les échantillons d'eaux résiduelles peuvent présenter une très forte hétérogénéité. AQUAREF recommande de mettre en place un protocole permettant de garantir l'homogénéité des échantillons lors du sous-échantillonnage et/ou lors de la prise d'essai. Des préconisations sont formulées dans le guide technique opérationnel sur les pratiques d'échantillonnage et de conditionnement [5]. Certains documents normatifs mentionnent également des exigences d'utilisation de dispositifs d'homogénéisation dans le cas d'échantillons à forte charge en MES (par exemple, ISO 15681, ISO 20236).

7.4.2 Analyse des métaux

L'analyse demandée pour les métaux est une détermination de la concentration en métal total contenu dans l'eau brute (aucune séparation).

Dans le cas des métaux, cette analyse doit être effectuée après digestion de l'échantillon avec de l'eau régale, selon la norme NF EN ISO 15587-1 [13].

Pour le mercure, l'étape de digestion complète sans filtration préalable doit être réalisée selon les normes analytiques spécifiques à cet élément, conformément aux préconisations de la note technique du 12 août 2016 « RSDE STEU ».

7.4.3 Paramètres indiciaires

Indicateurs globaux

Pour les paramètres indiciaires, les méthodes d'analyse listées dans le Tableau 2 sont actuellement rendues d'application obligatoire par l'avis agrément du 14 avril 2018. Cela est justifié par le fait que ces paramètres ne correspondent pas à des substances définies de manière univoque, mais à des indicateurs globaux dont la valeur est définie par le protocole de mesure lui-même. La continuité des résultats de mesure et leur interprétation dans le temps nécessite donc l'utilisation de méthodes strictement identiques quelle que soit la matrice considérée et le moment de la mesure.

Chloroalcanes à chaînes courtes (SCCP)

La méthode d'analyse des chloroalcanes dans les eaux NF EN ISO 12010 [14] est actuellement rendue d'application obligatoire par l'avis agrément du 14 avril 2018. Pour les eaux d'entrée et dans le cas d'une séparation de phase, AQUAREF recommande l'application de la norme NF EN ISO 18635 [15] pour l'analyse de la fraction particulaire.

L'application stricte de ces normes a pour objectif de garantir la comparabilité des données produites entre les différents laboratoires effectuant les analyses sur ce type de paramètres. En effet, la complexité de la mesure pour ces composés entraîne qu'une très importante variation de résultats peut être observée sur un même échantillon selon la méthode utilisée (analytique et traitement de données). Par conséquent, aucune dérogation ne peut être autorisée actuellement par rapport à des modifications de l'application de la norme ou sur l'utilisation de méthodes alternatives.

La norme NF EN ISO 12010 [14] indique qu'une filtration et une extraction séparée des phases aqueuse et particulaire doit être effectuée « si la quantité de matières en suspension est supérieure à environ 200 mg/L ». Dans un souci de cohérence avec les exigences de seuil de coupure fixés à 250 mg/L, le seuil de coupure « environ 200 mg/L » peut être assimilé à 250 mg/L de MES.

Tableau 2. Paramètres indiciaires et méthodes associées pour l'analyse dans les eaux résiduaires [11]

Code SANDRE	Paramètre à analyser	Norme de référence
1106	Halogènes des composés organiques halogénés adsorbables (AOX)	NF EN ISO 9562
1305	Matières en suspension totales (MES)	NF EN 872 ¹
1309	Couleur	NF EN ISO 7887
1313	DBO ₅	NF EN 1899-1 ²
1314	DCO	NF T 90-101
1319	Azote Kjeldahl	NF EN 25663
1390	Cyanures totaux	NF T 90-107 ou NF EN ISO 14403
1440	Indice phénols (cas général)	T 90- 109 ou NF EN ISO 14402 (méthode par distillation sans extraction, article 4) ³
1841	Carbone organique	NF EN 1484
1955	C10-C13-Chloroalcanes	NF EN ISO 12010 NF EN ISO 18635 (MES)
7006	Indice hydrocarbure volatil	NF T 90-124
7007	Indice hydrocarbure	NF EN ISO 9377-2
7008	Hydrocarbures totaux (industries pétrolières)	NF M 07-203 ⁴
7487	Indice phénols (industries pétrolières)	NF T 90-204

¹ En cas de colmatage, c'est-à-dire pour une durée de filtration supérieure à 30 minutes, la norme NF T 90-105-2 est utilisable.

² Dans le cas de concentrations faibles, inférieures à 3 mg/L, la norme NF EN 1899-2 est utilisable.

³ La méthode par extraction sans distillation (NF EN ISO 14402, article 3) n'est pas applicable aux rejets et ne doit pas être utilisée.

⁴ L'utilisation de la norme NF M 07-203 n'est tolérée que pour les mesures d'autosurveillance réalisées dans les rejets aqueux des industries pétrolières ; une comparaison avec des mesures effectuées selon les normes de référence du cas général doit être régulièrement effectuée.

7.4.4 Analyse des substances organiques

7.4.4.1 Préconisations générales pour l'analyse des substances organiques

Fraction à analyser

Les textes réglementaires sur l'analyse des eaux résiduaires urbaines et industrielles exigent que l'analyse des substances organiques soit réalisée sur l'eau brute [code Sandre fraction 23] c'est-à-dire incluant la phase dissoute et la phase particulaire (Tableau 3).

Tableau 3 : Fractions analysées sur le support eau (code Sandre support : 3)

Code fraction analysée	Terminologie	Commentaires
3	Phase aqueuse de l'eau	Filtrée, centrifugée
156	Phase particulaire de l'eau	Phase composée de l'ensemble des MES dans l'eau, récupérée généralement après centrifugation ou filtration
23	Eau Brute	Fraction qui n'a subi aucun prétraitement

Les propriétés intrinsèques d'une molécule contribuent à sa partition/distribution dans l'environnement. Pour les substances organiques, les paramètres les plus pertinents pour rendre compte des mécanismes de partition dans l'environnement sont la solubilité dans l'eau, le coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{ow}$ ou $\log D$), la constante de Henry (H), la constante de dissociation (pK_a), le coefficient de partage entre carbone organique et l'eau dans les sols ou sédiments (K_{oc}), le rapport entre la concentration en éléments sorbés et la concentration à l'état dissous à l'équilibre (K_d).

Pour les substances volatiles, AQUAREF recommande d'effectuer l'analyse sur l'eau brute sans aucune séparation de phases quelle que soit la nature de l'échantillon.

Pour les autres substances organiques, AQUAREF souligne que les méthodes d'analyse ne sont pas équivalentes dans la prise en compte des MES. Dans le cas d'une méthode ne prenant pas en compte les MES, un biais sur les mesures peut être observée en présence de MES dans l'échantillon [16]. Pour le choix des méthodes d'analyse, le laboratoire peut se référer au tableau de l'annexe 2 du « Guide des opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental » (AQUAREF, 2018) [9] s'il ne dispose pas d'autres données.

En l'état actuel des exigences et des connaissances sur la partition des molécules organiques dans les eaux résiduaires, il n'est pas possible de déroger à la réalisation des analyses sur des échantillons bruts prenant en compte les MES.

Les méthodes d'injection directe et d'extraction sur phase solide (SPE) en ligne (utilisées sans préparation préalable de l'échantillon, ajout de solvant par exemple) ou de micro extraction sur phase solide (SPME), extraction sur barreau absorbant (SBSE) ne sont pas compatibles avec la prise en compte des MES de l'échantillon. En conséquence, AQUAREF recommande que pour le report des résultats dans le cadre des échanges EDILABO, les résultats obtenus avec ces méthodes soient associés au code fraction SANDRE « Phase aqueuse de l'eau » (code 3), et non pas associés au code fraction « Eau Brute » (code 23).

Pour chaque substance, il appartient au laboratoire de documenter les seuils d'applicabilité de ses méthodes en termes de teneurs en MES. Dans tous les cas, a minima pour des échantillons avec un taux de matières en suspensions > 250 mg/L comme exigé lors des campagnes RSDE ICPE ou RSDE STEU [12], AQUAREF recommande une séparation des phases aqueuse et particulaire avant la réalisation des analyses séparées dans les deux fractions.

Utilisation d'étalons internes

En complément des informations fournies au paragraphe 7.1, la norme FD T 90-214 [4] recommande d'utiliser un étalon interne (ou traceur) par substance ou par groupe de substances ayant le même

comportement au cours du processus d'analyse. Cette norme précise qu'au minimum, un étalon interne doit être utilisé et donc introduit dans l'échantillon dès le début du protocole. Du fait de la complexité des eaux résiduaires et des effets de matrices que cela implique, AQUAREF recommande d'employer plusieurs étalons internes pour les étapes d'extractions et pour les étapes d'analyses. L'emploi d'étalons internes isotopiquement marqués spécifiques (idéalement, 1 étalon interne par substance analysée) des substances recherchées est particulièrement recommandé.

Ajouts dosés

La méthodologie des ajouts dosés permet de quantifier les substances en prenant en compte les effets de matrice. Elle permet également, même en absence d'étalon interne spécifique, de déterminer si, dans l'échantillon analysé, la substance est récupérée de façon suffisante et reproductible malgré les effets de matrice. Compte-tenu de l'effort analytique qu'elle demande, cette méthodologie peut être appliquée dans le cas d'effets de matrice prononcés, par exemple en cas de forte perte de l'étalon interne ou dans le cas d'eaux résiduaires d'entrée de STEU et d'absence d'étalon interne spécifique.

7.4.4.2 Validation de méthodes

Matrices représentatives lors de la validation de méthode

La validation, incluant la détermination de la limite de quantification, doit être effectuée pour chaque fraction concernée (eau brute, phase aqueuse et phase particulaire) avec une ou plusieurs matrice(s) représentative(s) des secteurs d'activités (STEU, ICPE) et de la diversité physico-chimique attendue dans les échantillons à analyser.

Pour l'analyse de l'eau brute des eaux de rejets, la FD T 90-230 [3] propose des recommandations sur le choix et la caractérisation des matrices (pH ; composition ionique/conductivité ; COD/COT ; teneur en MES...) utilisées et la norme FD T 90-210 [1] propose des plans d'essais, et des exigences sur les classes de matrice à tester. AQUAREF recommande leur utilisation.

Lorsque les matrices des STEU sont systématiquement contaminées en substances d'intérêt, les essais pour les niveaux de concentrations proches de la limite de quantification (LQ) peuvent être effectués soit sur des matrices synthétiques (FD T90-230 [3] ou kits de préparation d'eaux résiduaires commercialement disponibles), soit sur des matrices simplifiées (soit diluées, soit des eaux de source). La norme FD T90-230 [3] propose en annexe B des exemples de matrices synthétiques qui peuvent être utilisées dans le cadre de l'analyse d'échantillons provenant d'ICPE ou de STEU.

Pour les substances pour lesquelles les matrices des STEU ne sont pas systématiquement contaminées, et donc avec une éventualité de rendre des résultats < LQ, le laboratoire doit valider la LQ sur des échantillons réels exempts de ces substances.

Pour les méthodes d'analyse des eaux d'entrée, l'étape de validation devrait inclure :

- pour la validation de matrices avec MES < 250 mg/L
 - des échantillons avec une concentration de MES comprise entre 200 et 250 mg/L (analyse eau brute sans séparation de phases),
- pour la validation de matrices avec MES >250 mg/L
 - des échantillons avec une concentration de MES proche de 250 mg/L (seuil de coupure de séparation des phases), et
 - au moins un échantillon avec des niveaux de MES, DCO, COT élevés (par exemple, concentration de MES à 500-600 mg/L, avec une DCO de l'ordre de 1000 mg/L).

La validation de méthode pour des échantillons d'eau d'entrée dont la concentration de MES est < à 250 mg/L est valable pour l'analyse de la phase aqueuse des échantillons dont la concentration de MES

est > à 250 mg/L. Concernant la validation sur la phase dissoute, il est nécessaire de vérifier que l'étape de filtration ne retient pas de substances ou n'engendre pas de contamination.

Pour la phase particulaire, à défaut de matériaux de référence (certifiés) de MES disponibles, le laboratoire peut utiliser des matériaux exempts de substances d'intérêt et enrichis avec les substances pertinentes de type :

- boues ou sédiments riches en matière organique (préférentiellement des MRC) ;
- MES ; ou
- la phase particulaire des matrice eau de rejet synthétique (exemple, FD T 90-230 [3])

Détermination de la $LQ_{\text{phase particulaire}}$ avec seuil de coupure à 250 mg/L

Dans le cadre des analyses réglementaires, RSDE STEU par exemple [12], la LQ sur la phase particulaire doit être déterminée au seuil de coupure, c'est-à-dire à 250 mg/L. Cette LQ représente le seuil pour lequel la quantité de MES est la plus faible pour un volume donné. La détermination de la LQ dépend de la prise d'essai (masse de MES ou volume d'échantillon, selon la pratique du laboratoire). Ainsi, lors de la validation de méthode, la prise d'essai doit toujours être identique. La LQ pour la phase particulaire obtenue est exprimée en $\mu\text{g/kg}$ de matière sèche.

Estimation des incertitudes

Le logiciel MUKit [17] (Measurement Uncertainty Kit) est un logiciel d'estimation des incertitudes en accord avec les prescriptions de la norme NF ISO 11352 [2] (voir aussi [18]). Lorsqu'il utilise ce logiciel, l'utilisateur doit être vigilant sur les 2 points suivants :

- le nombre d'essais minimum pour l'estimation des erreurs aléatoires :
 - 2 mesures minimum pour le logiciel ;
 - 8 mesures minimum pour la norme.
- la prise en compte du rendement dans le calcul du biais de la méthode.

Un tutoriel en français permettant d'aider à sa prise en main est disponible [19].

D'autres outils d'aide à l'estimation des incertitudes sont disponibles (par exemple, feuilles de calculs internes) et peuvent être utilisés mais ils n'ont pas été testés par AQUAREF pour évaluer leur compatibilité avec la norme NF ISO 11352 [2].

7.4.4.3 Séparation des phases

Procédure de séparation des phases

Lorsqu'une séparation des phases doit être mise en œuvre, il est impératif d'homogénéiser l'échantillon au préalable.

Afin de préserver la comparabilité des données, il est recommandé de réaliser systématiquement la filtration des échantillons sur un filtre en fibre de verre de diamètre de pore équivalent à $0,7 \mu\text{m}$. En cas de colmatage, cette ultime étape de filtration pourra être précédée d'une première étape de filtration (ex. $1,2 \mu\text{m}$) ou de centrifugation.

Le laboratoire doit veiller à ce que ces étapes de séparation n'impactent pas l'intégrité de l'échantillon (contamination de la phase dissoute, adsorption sur le filtre...), notamment en réalisant des blancs et des contrôles par dopage.

Présence d'éléments étrangers sur les filtres

Pour les eaux d'entrée, après l'étape de filtration de l'échantillon, il est parfois observé avec les MES la présence de cailloux, bois, végétaux, plastique, éléments biologiques sur le filtre. Ceux-ci ont un impact sur la pesée des MES, l'homogénéité des échantillons et la concentration mesurée. Les enlever du filtre est cependant compliqué à mettre en œuvre (de plus, à l'inverse des boues où cette pratique est utilisée, la prise d'essai de MES est limitée ce qui rend plus difficile ce type d'intervention). Enfin, cette pratique est très chronophage et sujette à l'appréciation de l'opérateur (cela peut entraîner une variabilité sur le processus et dans le résultat obtenu). Par conséquent, il est recommandé de ne pas enlever du filtre ces éléments, sauf exception à justifier et à transmettre au demandeur.

7.4.4.4 Respect des exigences de performances dans le cas de matrices complexes

Des ajustements de méthode peuvent être mis en œuvre dans le cas de matrices particulièrement complexes (chargées en MES, phase lipidique, etc.) afin de respecter les performances revendiquées.

Le laboratoire peut procéder à la dilution de l'échantillon à condition qu'il respecte les limites de quantification prescrites. Alternativement, un traitement spécifique (stratégie de purification, par exemple purification sur colonne, SPE ou SPE dispersive...) peut être mis en œuvre lorsque les effets de matrices sont trop prononcés. Ces traitements peuvent cependant entraîner des pertes sur certains composés. Une vigilance supplémentaire doit être portée à ces pertes, particulièrement dans le cas de méthodes multirésidus.

Si aucune solution technique de purification n'est efficace, le laboratoire peut avoir recours à la méthode des ajouts dosés afin de vérifier la récupération des analytes. Un ajout directement sur les extraits permettra de déterminer si les problèmes observés sont, du moins en partie, liés à l'effet de la matrice sur les performances de l'appareil.

7.5 Analyses de confirmation

Le laboratoire doit conserver les extraits et les minéralisats dans les meilleures conditions pour assurer la stabilité des paramètres afin de pouvoir procéder, le cas échéant, à une analyse complémentaire.

Les délais de conservation des échantillons ou des extraits (compatibles avec la stabilité des paramètres) doivent être définis en concertation avec le demandeur.

Pour les métaux, les minéralisats acidifiés se conservent correctement à température ambiante, à condition d'être stockés dans des contenants hermétiques.

8 Expression des résultats et métadonnées

8.1 Résultats analytiques

8.1.1 Prise en compte des blancs

Un document spécifique a été émis par AQUAREF sur la problématique des blancs [20]. Il vise à fournir des lignes directrices et des recommandations pour l'utilisation des blancs afin d'harmoniser les pratiques. Différentes méthodes ont été proposées selon les catégories de blancs (ceux qui sont quantifiés et font l'objet de suivi par une carte de contrôle, et les blancs dits exceptionnels).

8.1.2 Prise en compte des rendements

Le protocole d'analyse d'un échantillon peut induire un biais systématique. Le laboratoire doit, lors de la validation de sa méthode, caractériser ce biais avant d'établir s'il est acceptable par rapport à l'objectif fixé. Si ce biais n'est pas acceptable, le laboratoire doit, soit modifier sa méthode (par exemple, en employant un étalon interne), soit déterminer un facteur correctif à appliquer.

Dans tous les cas, le laboratoire doit annoncer clairement sa politique concernant l'application ou pas de facteur correctif pour la méthode considérée.

8.1.3 Rendu des résultats dans le cadre d'une somme de paramètres

Les recommandations émises par AQUAREF dans le cadre de la gestion des sommes dans un contexte de surveillance sont disponibles dans un document spécifique [21]. Au moment de la rédaction de ce guide, des modifications du SANDRE dans la codification de l'échange des données sont encore nécessaires afin de pouvoir appliquer les propositions émises dans ce document.

8.1.4 Rendu des résultats pour les eaux dans le cadre d'une séparation de phases pour les substances organiques

Restituer la somme des résultats obtenus sur la phase aqueuse et la phase particulaire combinés permet d'obtenir une concentration totale en µg/L (eau et MES). Pour un prélèvement donné et une substance donnée (hors composés volatils), les résultats doivent être rendus par calcul de la concentration totale en µg/L :

$$[C_{\text{tot}}] (\mu\text{g/L}) = [C_d] (\mu\text{g/L}) + [C_p] (\text{équivalent}) (\mu\text{g/L})$$

avec C_d la concentration mesurée dans la phase aqueuse en µg/L, C_p (équivalent) la concentration mesurée dans la phase particulaire exprimée en µg/L.

avec C_p (équivalent) ($\mu\text{g/L}$) = $10^{-6} \times [\text{MES}] (\text{mg/L}) \times C_p (\mu\text{g/kg})$

Ce qui permet d'obtenir l'expression globale :

$$[C_{\text{tot}}](\mu\text{g/L}) = [C_d] (\mu\text{g/L}) + 10^{-6} \times [\text{MES}] (\text{mg/L}) \times [C_p] (\mu\text{g/kg})$$

Rendu des résultats

Le tableau ci-dessous présente les différents cas pour le rendu des résultats :

avec $LQ_{\text{eau brute}} = LQ_{\text{phase aqueuse}} + LQ_{\text{phase particulaire (équivalent)}}$

Si			Alors	Résultat affiché	
C_d	C_p (équivalent)	Incertitude résultats concentration dans les MES	C_{tot}	Résultat	Code remarque
$< LQ_{phase\ aqueuse}$	$< LQ_{phase\ particulaire}$ (équivalent)		$< LQ_{eau\ brute}$	$LQ_{eau\ brute}$	10
$\geq LQ_{phase\ aqueuse}$	$< LQ_{phase\ particulaire}$ (équivalent)		C_d	C_d	1
$< LQ_{phase\ aqueuse}$	$\geq LQ_{phase\ particulaire}$ (équivalent)	$> LQ_{phase\ aqueuse}$	C_p (équivalent)	C_p (équivalent)	1
$< LQ_{phase\ aqueuse}$	$\geq LQ_{phase\ particulaire}$ (équivalent)	$\leq LQ_{phase\ aqueuse}$	C_p (équivalent) + $LQ_{phase\ aqueuse}$	C_p (équivalent) + $LQ_{phase\ aqueuse}$	1
$\geq LQ_{phase\ aqueuse}$	$\geq LQ_{phase\ particulaire}$ (équivalent)		$C_d + C_p$ (équivalent)	$C_d + C_p$ (équivalent)	1

Dans la situation où un résultat est quantifié sur la phase particulaire ($\geq LQ_{phase\ particulaire}$ (équivalent)) et non quantifié sur la phase aqueuse ($< LQ_{phase\ aqueuse}$), l'incertitude de l'analyse sur le résultat obtenu sur la phase particulaire (MES) est prise en compte. Alors, deux cas de figure se présentent :

- si l'incertitude sur la phase particulaire est supérieure à la LQ de la phase aqueuse, alors le résultat affiché correspond à celui mesuré sur la phase particulaire (C_p (équivalent)).
- si l'incertitude de la phase particulaire est inférieure à la LQ de la phase aqueuse, alors le résultat affiché correspond à la valeur mesurée sur la phase particulaire agrémenté de la LQ sur la phase aqueuse.

Rendu de la $LQ_{phase\ particulaire}$ (mg/kg)

Dans tous les cas de prise d'essai (par masse ou par volume d'échantillon), pour des échantillons avec un taux de MES > 250 mg/L, la $LQ_{phase\ particulaire}$ qui doit être rendue lors de la remise des résultats est la LQ déterminée lors de la validation de la méthode à un taux de MES = 250 mg/L.

Pour les laboratoires qui travaillent avec une masse de prise d'essai constante, la masse de prise d'essai doit correspondre à celle de la validation de méthode.

Pour les laboratoires qui travaillent à volume d'échantillon constant, et donc à masse de prise d'essai variable, des détails relatifs à la détermination de la LQ phase particulaire en routine sont présentés en annexe 1.

Rendu de la $LQ_{phase\ particulaire}$ (équivalent) ($\mu g/L$)

Afin de calculer la $LQ_{eau\ brute}$, la $LQ_{phase\ particulaire}$ doit être convertie en une unité compatible avec la $LQ_{phase\ aqueuse}$, en $\mu g/L$ pour obtenir une LQ appelée $LQ_{phase\ particulaire}$ (équivalent).

La $LQ_{phase\ particulaire}$ (équivalent) est calculée selon la formule :

$$LQ_{phase\ particulaire} \text{ (équivalent) } (\mu g/L) = 10^{-6} \times [MES] \text{ (mg/L)} \times LQ_{phase\ particulaire} \text{ (}\mu g/kg\text{)}$$

Pour les laboratoires qui travaillent avec une masse de prise d'essai constante, et identique à celle de la validation de méthode, la LQ est égale à la LQ déterminée lors de la validation de la méthode. Par conséquent, la $LQ_{phase\ particulaire}$ (équivalent) est calculée avec la LQ déterminée et validée au seuil de coupure (à 250 mg/L) et une concentration de MES de 250 mg/L selon la relation suivante :

$$LQ_{phase\ particulaire} \text{ (équivalent) } (\mu g/L) = 10^{-6} \times 250 \text{ (mg/L)} \times LQ_{phase\ particulaire} \text{ déterminée à 250 mg/L (}\mu g/kg\text{)}$$

Pour les laboratoires qui travaillent à volume d'échantillon constant, et donc à masse de prise d'essai de MES variable, des détails relatifs à la détermination de la LQ phase particulaire équivalente en routine sont présentés en annexe 2.

8.1.5 Rendu des résultats pour les organoétains cations (OTC)

Une grande vigilance doit être portée sur le rendu des résultats pour les organoétains cations afin d'assurer la comparabilité des données et leur compatibilité avec les exigences réglementaires. Dans le cadre du rapportage de l'état chimique des masses d'eau (comparaison à la NQE), AQUAREF recommande que l'unité d'expression des mesures soit en $\mu\text{g}_{\text{organocation}}/\text{L}$.

8.1.6 Rendu des résultats pour les substances dont les étalons sont sous forme de sels

Certains étalons analytiques, notamment de composés pharmaceutiques ou de composés ioniques (quats), comprennent des groupes acide ou basique et peuvent être commercialement disponibles sous forme de sels. Dans l'environnement, les formes pertinentes présentes et mesurées de ces substances sont sous forme acide ou basique, le sel se dissociant en milieu aqueux. Par conséquent, le laboratoire doit s'assurer que le rendu des résultats se rapporte à la forme acide ou basique et non à la forme de sel. Ainsi, lors de la préparation des solutions d'étalonnage, la concentration doit être ramenée de la forme sel à la forme acide ou basique. Un exemple de calcul est fourni en annexe 3.

AQUAREF recommande d'exprimer le résultat sous la forme correspondante acide ou base.

8.1.7 Estimation des Incertitudes

Le résultat de mesure doit être rapporté avec l'incertitude associée, déterminée avec un facteur d'élargissement $k = 2$ (NF T 90-210 [1]).

8.2 Validation et transmission des résultats

Sauf exception, le format de restitution imposé est EDILABO, et les fichiers de résultats doivent être conformes au contexte d'échange 1 défini par le SANDRE (« demande de prestations et envoi ultérieur de résultats ») et respecter le code de la demande, les codes d'échantillonnage, les fractions analysées et les unités par paramètre spécifiés et imposés dans la demande.

Le laboratoire doit s'assurer que le résultat à transmettre au demandeur est fiable. Tout résultat validé qui pourrait sembler douteux doit systématiquement être confirmé. La restitution des données est alors accompagnée d'un document présentant les valeurs initialement mesurées ainsi que les valeurs mesurées à titre de confirmation.

Outre les informations obligatoires définies par le SANDRE, les informations suivantes, respectant les codifications du Sandre, doivent être transmises pour chaque paramètre dans le fichier EDILABO de résultats :

- l'identification de l'échantillon comprenant :
 - la date et l'heure de début d'échantillonnage, arrondie à la dizaine de minutes ;
 - la durée de l'échantillonnage ;
 - la référence de l'échantillon au laboratoire ;
 - la date et l'heure de réception des échantillons au laboratoire ;
 - la température de l'enceinte à réception laboratoire ;
- le support ;

- la fraction analysée ;
- la date de mise en analyse (cf. paragraphe 6.2).
AQUAREF recommande de consigner cette information dans le champ « Date d'analyse ».
Cette date peut correspondre en fonction du couple paramètre/matrice :
 - à la date de stabilisation de l'échantillon (acidification des métaux / ajout de solvant...)
 - à la date de congélation
 - à la date d'extraction
 - à la date d'analyse pour les paramètres ne pouvant être stabilisés et analysés sans extraction
 Cette date ne peut pas correspondre à la date de neutralisation de l'échantillon (élimination du résiduel d'oxydant par le thiosulfate par exemple), ou à la filtration de l'échantillon au laboratoire si cette dernière n'est pas de nature à limiter significativement son évolution
- la méthode d'analyse ;
- la référence à l'accréditation et à l'agrément ;
- les commentaires (indiquer les difficultés analytiques rencontrées, interférences...) ;
- le résultat de l'analyse (en précisant s'il s'agit d'une donnée brute, d'une donnée corrigée du blanc de méthode, d'une donnée corrigée du rendement, d'une donnée reconstituée à partir de données sur plusieurs fractions...) ;
- l'incertitude analytique sur le résultat (avec un facteur d'élargissement $k = 2$) ;
- l'unité du résultat ;
- le code remarque ;
- la limite de quantification (exprimée dans la même unité que le résultat) ;
- toute réserve émise au sujet du résultat de l'analyse ;
- la mention « Analyse confirmée », le cas échéant ;
- le code du laboratoire ayant réalisé l'analyse (balise <Analyse/Laboratoire>), si l'analyse a été confiée à un sous-traitant. Conformément au référentiel SANDRE, le code remarque 0 est réservé aux analyses qui ne sont pas réalisées. Pour les analyses en attente de résultats, la balise <Analyse> est absente du fichier.

9 Références

Référence	Libellé	Accessible sous
[1]	NF T 90-210 - « Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire », 2018	AFNOR
[2]	NF ISO 11352 - « Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité », 2013	AFNOR
[3]	FD T 90-230 - « Qualité de l'eau - Caractérisation des méthodes d'analyses - Guide pour la sélection d'une matrice représentative d'un domaine d'application », 2015	AFNOR
[4]	XP T 90-214 - « Qualité de l'eau - Caractérisation d'une méthode - Critères pour l'évaluation d'une méthode d'analyse pour la détermination de composés organiques multi-classes par spectrométrie de masse », 2018	AFNOR
[5]	Eymery F., Choubert J.-M., Lepot B., Gasperi J., Lachenal J., Coquery M. - Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel, Guide AQUAREF, 2011, pp 85	https://www.aquaref.fr
[6]	Lepot B., Ferret C. - Etat des lieux sur les outils existants pour contrôler la température des échantillons depuis le prélèvement jusqu'à la réception au laboratoire, Rapport AQUAREF, 2010, pp 17	https://www.aquaref.fr
[7]	NF X06-021 - « Application de la statistique - Principes du contrôle statistique de lots », 1991	AFNOR
[8]	NF EN ISO 5667-3 - « Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 3 : Conservation et manipulation des échantillons d'eau », 2012	AFNOR
[9]	Amalric L., Lardy-Fontan S., Lestremau F., Yari A. - Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE, Guide AQUAREF, 2018	https://www.aquaref.fr
[10]	Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement - NOR : DEVL1128052A	https://www.legifrance.gouv.fr
[11]	Avis du 14 avril 2018 relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques – NOR : DEVL1525745V	https://www.legifrance.gouv.fr

Référence	Libellé	Accessible sous
[12]	Note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction - NOR : DEVL1620663N	http://circulaires.legifrance.gouv.fr/
[13]	NF EN ISO 15587-1 - « Qualité de l'eau - Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau - Partie 1 : digestion à l'eau régale », 2002	AFNOR
[14]	NF EN ISO 12010 - « Qualité de l'eau — Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte (SCCP) dans l'eau — Méthode par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) avec ionisation chimique négative (ICN) », 2019	AFNOR
[15]	NF EN ISO 18635 - « Qualité de l'eau - Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte dans les sédiments et matières en suspension (particules) - Méthode par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) et ionisation chimique négative (ICN) », 2017	AFNOR
[16]	Amalric L., Cabillic J., Lardy-Fontan S., Strub M.-P. - Note de synthèse sur les méthodes d'analyse des substances organiques compatibles DCE. Rapport final. BRGM/RP-59499-FR, 2011	https://www.aquaref.fr
[17]	MUkit - Measurement Uncertainty Kit	https://www.syke.fi
[18]	Ghestem J.-P., Margoum C., Brach Papa C., Papin A. - Note sur la détermination de l'incertitude pour des analyses de polluants organiques avec et sans prise en compte du rendement d'extraction – rapport AQUAREF, 2011, pp 14	https://www.aquaref.fr
[19]	Cabillic J., Labarraque G. - Estimation des incertitudes selon la norme NF ISO 11352– Note d'application sur le logiciel MUkit, AQUAREF, 2013, pp 27	https://www.aquaref.fr
[20]	Lalère B. – Les blancs analytiques : définition et recommandations quant à leur utilisation, Rapport AQUAREF, 2017, pp 18	https://www.aquaref.fr
[21]	Ghestem J.-P., Moreau P., Lardy-Fontan S., Lalère B., Lestremau F., Yari A., Grouhel A. - Réalisation de sommes de résultats dans un contexte de surveillance environnementale DCE et de surveillance des rejets, Rapport AQUAREF, 2017, pp 8	https://www.aquaref.fr

10 Liste des annexes

Annexe	Libellé
1	Détermination de la $LQ_{\text{phase particulière}}$ pour un échantillon
2	Détermination la $LQ_{\text{phase particulière}}$ (équivalent)
3	Exemple de calcul dans le cadre de l'analyse de composés acides ou basiques dont les étalons sont sous forme de sels

Annexe 1

Rendu de la $LQ_{\text{phase particulaire}}$ (en $\mu\text{g/kg}$) pour un échantillon dans le cas d'un volume de prise essai constant

Pour les échantillons dont le taux de MES est supérieur à 250 mg/L, la $LQ_{\text{phase particulaire}}$ à rendre lors de la remise des résultats est la LQ déterminée lors de la validation de la méthode à 250 mg/L.

Dans le cas d'analyse sur la phase particulaire pour des échantillons avec des taux de MES importants (par exemple, > 400 mg/L), la $LQ_{\text{phase particulaire}}$ peut être plus basse que la $LQ_{\text{phase particulaire}}$ validée à 250 mg/L. Dans le cas du rendu des résultats pour ce type d'échantillons les concentrations déterminées à un niveau inférieur à la limite de quantification validée à 250 mg/L seront rendues sous la forme d'un résultat < LQ.

Par exemple, la méthode pour une substance X a été validée avec une $LQ_{\text{phase particulaire}} = 1 \mu\text{g/kg}$ pour un échantillon contenant 250 mg/L de MES et pour 200 mL de prise d'essai. Pour un échantillon contenant un taux de MES de 1000 mg/L, avec 200 mL de prise d'essai, et une concentration de la substance X de 0,5 $\mu\text{g/kg}$. Comme le volume de prise d'essai est constant, la quantité en MES est 4 fois supérieure à celle utilisée lors de la validation de méthode (200 mg contre 50 mg). La $LQ_{\text{phase particulaire}}$ réelle devrait donc se situer à un niveau 4 fois inférieur et donc à 0,25 $\mu\text{g/kg}$ (en supposant une relation directe de proportionnalité, ce qui n'est pas toujours vérifié à cause des effets de matrices possiblement plus prononcés). Cet échantillon pourra donc être quantifié à un niveau de 0,5 $\mu\text{g/kg}$. Cependant, afin de ne pas rendre de valeurs inférieures à la limite de quantification validée, le résultat rendu pour cet échantillon sera « < 1 $\mu\text{g/kg}$ ».

Pour les laboratoires qui effectuent une filtration des échantillons à un seuil inférieur à 250 mg/L (par exemple à 100 mg/L de MES), la $LQ_{\text{phase particulaire}}$ correspondant au seuil de coupure validé de la méthode doit être rendue (par exemple à 50 mg/L, si c'est le seuil de coupure choisi par le laboratoire) et le rendu des résultats doit suivre la même pratique que celle décrite ci-dessus.

Annexe 2

Détermination la $LQ_{\text{phase particulaire (équivalent)}}$ (en $\mu\text{g/L}$)

Pour les laboratoires qui travaillent à volume d'échantillon constant, la $LQ_{\text{phase particulaire (équivalent)}}$ est une constante, quel que soit le taux de MES.

En effet, pour les eaux, la LQ est une quantité minimale qui peut être quantifiée dans un volume donné. Si ce volume est constant, la quantité quantifiable minimale est également constante.

Par exemple, la $LQ_{\text{phase particulaire}}$ pour un composé est établie à $1 \mu\text{g/kg}$ au seuil de coupure à 250 mg/L .

- Si le taux de MES est de 250 mg/L et le volume de l'échantillon de 1 L , cela correspond à une quantité de 250 mg de MES et donc de 250 pg ($0,25 \text{ ng}$) de ce composé dans l'échantillon.

La $LQ_{\text{phase particulaire (équivalent)}}$ ($\mu\text{g/L}$) est par conséquent de $0,25 \text{ ng/L}$.

- Pour un échantillon d' 1 L analysé avec un taux de MES = 1000 mg/L , la quantité de MES étant plus importante qu'à 250 mg/L , la $LQ_{\text{phase particulaire}}$ est par conséquent plus basse (en considérant que la LQ de l'échantillon est proportionnelle à la LQ au seuil de coupure) :

$$LQ_{\text{phase particulaire} = 1000 \text{ mg/L}} (\mu\text{g/kg}) = 1 \mu\text{g/kg} \times 250 \text{ mg/L} / 1000 \text{ mg/L} = 0,25 \mu\text{g/kg}$$

Donc :

$$LQ_{\text{phase particulaire (équivalent)}} (\mu\text{g/L}) = 10^{-6} \times 1000 \text{ mg/L} \times LQ_{\text{phase particulaire} = 1000 \text{ mg/L}} (\mu\text{g/kg})$$

La $LQ_{\text{phase particulaire (équivalent)}}$ est ainsi égale à $0,25 \text{ ng/L}$.

Annexe 3

Exemple de calcul de concentration de solution étalon dans le cadre de l'analyse de composés acides ou basiques sous forme de sels

Aucune substance listée dans la note technique du 12 août 2016 « RSDE STEU », à date de publication de ce guide, n'est un composé acide ou basique vendu sous forme de sels. Les exemples ci-dessous sont fournis dans le cas d'une évolution de la liste de surveillance.

- le diclofénac :

La forme acide du diclofénac ($C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, masse = 296,15 g/mol) est considérée pour la surveillance et correspond au code sandre 5349 /code CAS 15307-86-5. Son étalon est cependant fréquemment commercialisé sous forme sodique ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$, masse molaire = 318,13 g/mol) avec le code CAS 15307-79-6.

Si 10 mg de diclofénac sodique ont été pesés pour préparer une solution à 1 mg/mL. La concentration de diclofénac est de 0,93 mg/mL ($1 \text{ mg/L} \times 296,15/318,13$).

- la metformine :

La forme basique du metformine ($C_4H_{11}N_5$, masse = 129,16 g/mol) est considérée pour la surveillance et correspond au code sandre 6755 /code CAS 657-24-95. Son étalon est cependant fréquemment commercialisé sous forme hydrochlorure ($C_4H_{11}N_5 \text{ HCl}$, masse molaire = 165,62 g/mol) avec le code CAS 115-07-4.

Si 10 mg de metformine sous forme hydrochlorure ont été pesés pour préparer une solution à 1 mg/mL. La concentration de metformine est de 0,78 mg/mL ($1 \text{ mg/L} \times 129,16/165,62$).

www.aquaref.fr

