

**ESSAI COLLABORATIF D'INTERCOMPARAISON SUR LE  
PRÉLÈVEMENT EN REJET CANALISÉ POUR LA MESURE DES  
MICROPOLLUANTS  
IMPACT DES OPÉRATIONS DE PRÉLÈVEMENTS SUR LA VARIABILITÉ DES  
RÉSULTATS D'ANALYSES**

**Amélioration des méthodes de prélèvements pour les  
paramètres physico-chimiques I A 01**

**B. Lepot, C. Ferret, J.P. Blanquet  
Décembre 2012**

**Programme scientifique et technique  
Année 2012**

**Document final**

**En partenariat avec**





## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme 181 d'appui aux pouvoirs publics « Assistance technique au programme national d'action de réduction de la pollution des eaux par certaines substances dangereuses » au titre de l'opération A « Amélioration des pratiques et des méthodes de prélèvements et d'analyses des substances dans les rejets des ICPE » et du programme d'activité AQUAREF dans le cadre du partenariat ONEMA - AQUAREF 2011/2012, au titre de l'action 1 (programmation : 21.4, AQUAREF I-A-01) « Amélioration des méthodes de prélèvements pour les paramètres physico-chimiques » pour l'année 2011. Cette action est étroitement liée à l'action 5 (programmation : 21.4, AQUAREF I-B-02) « Appui aux donneurs d'ordre, surveillance rejets », dont l'objectif général est d'améliorer la comparabilité des mesures pour les micropolluants dans les matrices complexes (eaux résiduaires brutes et traitées ; boues de station d'épuration).

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

Depuis 2006, plusieurs actions et projets se sont attachés à améliorer les opérations de prélèvement et à estimer l'incertitude associée au prélèvement.

Des essais d'intercomparaison sur eaux superficielles ont été initiés par le JRC (Joint Research Center) en Italie en 2006 (JRC, 2006<sup>1</sup>), en Hongrie en 2008 (JRC, 2008<sup>2</sup>) et en Belgique en 2010 (JRC, 2010<sup>3</sup>). Avec le soutien des services de l'état français, trois essais ont été organisés au niveau national par AQUAREF: le premier, en 2007 (Aquaref, 2007<sup>4</sup>), concernant les opérations de prélèvement en cours d'eau, le deuxième, en 2009 (Aquaref, 2009<sup>5</sup>), concernant les opérations de prélèvement en eau souterraine et le troisième, en 2010 (Aquaref, 2010<sup>6</sup>), concernant les opérations de prélèvement en plan d'eau.

Des détails sur ces essais collaboratifs de terrain peuvent aussi être obtenus sur le site AQUAREF ([http://www.aquaref.fr/publications\\_prelevements](http://www.aquaref.fr/publications_prelevements)).

---

<sup>1</sup> JRC, 2006 Georg Hanke, Jan Wollgast, Robert Loos, Javier Castro Jiménez, Gunther Umlauf, Giulio Mariani, Anne Müller, Tania Huber, Eugen H. Christoph, Giovanni Locoro, José Manuel Zaldivar and Giovanni Bidoglio - (2007). Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in Surface Water - An Initiative in support to the Water Framework Directive Chemical Monitoring Activity - EUR 22922 EN

<sup>2</sup> JRC, 2008 Georg Hanke, Jan Wollgast, Giulio Mariani, Tania Huber, Helle Skejød, Giovanni Locoro, Serafino Contini and Giovanni Bidoglio (2009). Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in Surface Water CMA on-site 2 - EUR 24081 EN

<sup>3</sup> JRC, 2010 : rapport non paru à cette date

<sup>4</sup> Aquaref, 2007 : JP Blanquet, N Chatellier, MP Strub, B Lepot (2007) - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai national sur site du 26 juin 2007- Rapport n°DRC-07-86076-16167B, ([www.ineris.fr/eil/documents/R\\_07\\_16167B\\_MEDAD\\_Essai\\_National\\_Site.pdf](http://www.ineris.fr/eil/documents/R_07_16167B_MEDAD_Essai_National_Site.pdf))

<sup>5</sup> Aquaref, 2009 : Ghestem J.P., Fiscaro P., Champion R. (2009) - Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR, 175 p. ; 20 tableaux. ; 63 figures. ; 10 annexes. (<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/rapport-de-essai-collaboratif-sur-echantillonnage-en-eau-souterraine>).

<sup>6</sup> Aquaref, 2010 : Botta.F, Blanquet.JP, Champion.R, Ferret.C, Guigues.N, Lazzarotto.J, Lepot.B - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai inter comparaison sur le prélèvement en plan d'eau 2010 - Rapport AQUAREF 2010 - 122p (<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/impact-des-operations-de-prelevements-sur-la-variabilite-des-resultats-analyses-plan->)

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

Parallèlement une réflexion a été menée en liaison avec les partenaires d'AQUAREF en vue de réaliser sur 2011 et 2012 un essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement des eaux de rejets (rejets canalisés). Ceci s'est traduit par la parution de deux documents :

- fin 2010 : le cahier des charges<sup>7</sup> pour l'organisation d'un essai intercomparaison sur le prélèvement automatisé en rejet canalisé,
- fin 2011 : un document<sup>8</sup> présentant les démarches mises en œuvre pour sélectionner le site, les participants, les observateurs, les paramètres et le déroulement de l'essai qui s'est déroulé du 30 janvier au 1<sup>er</sup> février 2012.

En 2011 également, la version quasi finalisée du guide technique opérationnel « Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel <sup>9</sup> » rassemblant les travaux des SGT a été présentée le 18 novembre lors d'une journée de restitution et d'échanges organisée par l'Agence de l'Eau Loire Bretagne à Orléans.

De ce fait, certaines recommandations du guide technique opérationnel ont été testées dans le cadre de cet essai (méthodologie blanc système de prélèvement, méthodologie homogénéisation du volume collecté).

Le présent document dresse le bilan de l'essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé qui a été organisé conjointement par l'INERIS et le LNE ; dont l'objectif principal était d'étudier l'impact des opérations d'échantillonnage sur la qualité des résultats d'analyse. Il définit notamment les objectifs de l'essai, l'organisation générale de l'essai, l'exploitation qualitative des observations réalisées sur le terrain, l'exploitation quantitative des paramètres mesurés. En parallèle, il a également permis d'observer les pratiques des participants durant l'essai afin de modifier et/ou compléter le guide technique précédemment cité. En effet, la mise en œuvre de précautions d'usage, ou « règles de bonnes pratiques » du guide, permettront de garantir la qualité et la comparabilité des mesures réalisées lors des actions de suivi des émissions des substances chimiques par les stations de traitement des eaux usées et par les ICPE.

Auteur (s) :

*Bénédicte LEPOT*

[benedicte.lepot@ineris.fr](mailto:benedicte.lepot@ineris.fr)

*Céline FERRET*

[celine.ferret@ineris.fr](mailto:celine.ferret@ineris.fr)

*Jean-Pierre BLANQUET*

[Jean-pierre.blanquet@ineris.fr](mailto:Jean-pierre.blanquet@ineris.fr)

*INERIS*

---

<sup>7</sup> Bénédicte Lepot - Cahier des charges pour l'organisation en 2011 d'un essai intercomparaison sur le prélèvement automatisé en rejet canalisé (INERIS-DRC-11-112048-00058A)

<sup>8</sup> Mise en œuvre de l'essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé - Rapport AQUAREF 2011 - 23 p

<sup>9</sup> Eymery F., Choubert J.-M. (2011). Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel, Première version. Cemagref. (<http://www.aquaref.fr/>)

---

Vérification du document :

Jean Philippe GHESTEM  
BRGM  
[jp.ghestim@brgm.fr](mailto:jp.ghestim@brgm.fr)

Rachel CHAMPION  
LNE  
[Rachel.Champion@lne.fr](mailto:Rachel.Champion@lne.fr)

---

### Les correspondants

Onema : Emilie BREUGNOT [emilie.breugnot@onema.fr](mailto:emilie.breugnot@onema.fr)  
Christian JOURDAN, [christian.jourdan@onema.fr](mailto:christian.jourdan@onema.fr)  
Céline LACOUR, [celine.lacour@onema.fr](mailto:celine.lacour@onema.fr)

MEDDE : Marine COLIN, Mathias PIEYRE

Référence du document : B. Lepot, C. Ferret, J.P Blanquet - Essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des micropolluants - Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Rapport AQUAREF 2012 - 200 p. DRC-12-126807-13433A.

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

# SOMMAIRE

RESUMÉ .....	9
ABSTRACTS .....	13
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>17</b>
<b>2 CONTEXTE DE L'ORGANISATION ET OBJECTIFS .....</b>	<b>19</b>
2.1 Contexte de l'organisation.....	19
2.2 Objectif de l'essai.....	19
<b>3 PRÉPARATION DE L'ESSAI .....</b>	<b>21</b>
3.1 Choix du site .....	21
3.2 Campagnes préliminaires station de boissettes et choix des paramètres ..	22
<b>4 DÉROULEMENT DE L'ESSAI ET MÉTHODOLOGIE .....</b>	<b>25</b>
4.1 Prise de contact et liste des participants .....	25
4.2 Prise de contact et liste des observateurs .....	27
4.3 Déroulement de l'essai .....	28
4.3.1 Programme chronologique .....	28
4.3.2 Constitution de l'échantillon .....	30
4.3.3 Transport .....	31
4.3.4 Analyses .....	32
4.3.5 Conditions météorologiques .....	32
4.3.6 Suivi du site .....	33
4.3.7 Exploitation de l'essai .....	34
<b>5 EXPLOITATION DES ENQUÊTES PRÉLIMINAIRES .....</b>	<b>37</b>
5.1 Méthodologie .....	37
5.2 Reconnaissances.....	37
5.3 Personnel.....	39
5.4 Préparation des campagnes de prélèvement.....	39
5.5 Prélèvements en rejets canalisés .....	40
5.5.1 Référentiels .....	40
5.5.2 Rendu des résultats .....	41
<b>6 EXPLOITATION DES OBSERVATIONS .....</b>	<b>43</b>
6.1 Méthodologie .....	43
6.2 Hygiène et Sécurité .....	43
6.3 Types d'échantillonneurs .....	44
6.3.1 Flacons collecteurs .....	45
6.3.2 Tuyaux d'aspiration et d'écrasement .....	45
6.3.3 Mise en œuvre sur le terrain .....	46
6.4 Blanc de système de prélèvement .....	46
6.4.1 Méthodologie .....	46
6.4.2 Exploitation des résultats « blanc système de prélèvement » .....	47
6.5 Contrôle de l'échantillonneur avant lancement du programme.....	48

6.6	Homogénéisation du volume collecté .....	49
6.6.1	Matériel d'agitation.....	49
6.6.2	Nature, forme et types de pales.....	50
6.6.3	Mise en œuvre de l'homogénéisation lors de l'essai.....	51
6.6.4	Distribution .....	51
6.7	Maîtrise de la contamination durant l'étape d'échantillonnage .....	52
6.8	Éléments transmis au laboratoire .....	52
6.9	recommandations .....	53
<b>7</b>	<b>METHODOLOGIE POUR L'EXPLOITATION QUANTITATIVE .....</b>	<b>55</b>
7.1	Objectif.....	55
7.2	Récapitulatif des données disponibles.....	55
7.3	Représentation graphique .....	55
7.4	Exploitation statistique .....	57
<b>8</b>	<b>RÉSULTATS DES PARAMÈTRES DE CARACTÉRISATION DU REJET ..</b>	<b>59</b>
8.1	paramètres .....	59
8.1.1	Méthodes d'analyse .....	59
8.2	Le carbone organique total.....	60
8.3	L'azote ammoniacal .....	62
8.4	Les nitrates .....	63
8.5	Les nitrites .....	65
8.6	Les matières en suspension .....	67
8.7	Le phosphore .....	69
8.8	Synthèse des résultats concernant les paramètres de caractérisation.....	71
<b>9</b>	<b>RÉSULTATS DES COMPOSÉS ORGANO-VOLATILES ET DES BTEX ...</b>	<b>73</b>
9.1	paramètres .....	73
9.2	Méthodes d'analyse .....	74
9.3	Le toluène .....	75
9.4	Le Chloroforme .....	77
9.5	Le (m+p) xylène .....	80
9.6	Autres substances quantifiées uniquement par quelques participants .....	82
9.1	Synthèse composés organo-volatiles et des BTEX.....	83
<b>10</b>	<b>RÉSULTATS DES MÉTAUX .....</b>	<b>85</b>
10.1	Méthodes d'analyse .....	86
10.2	Blancs de système de prélèvement.....	87
10.2.1.	Blanc de l'eau d'Evian® utilisée pour réaliser les blancs de systèmes de prélèvement .....	87
10.2.2.	Blanc des systèmes de prélèvement.....	88
10.3	Synthèse des résultats des blancs de systèmes de prélèvements .....	90
10.4	Paramètre Cuivre.....	91
10.5	Paramètre fer .....	93

10.6	Paramètre manganèse .....	95
10.7	Paramètre rubidium .....	97
10.8	Paramètre Strontium .....	98
10.9	Paramètre titane .....	100
10.10	Paramètre zinc .....	101
10.11	Autres substances quantifiées uniquement par quelques participants	104
10.12	Synthèse des résultats des métaux .....	105
<b>11</b>	<b>PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES DE TERRAIN .....</b>	<b>107</b>
11.1	Type d'appareillage .....	107
11.2	Accréditation pour les mesures <i>in situ</i> .....	108
11.3	Pratiques d'étalonnage et de vérification des appareils .....	108
11.4	Déroulement des mesures in situ lors de l'essai (pH, conductivité, température) .....	109
11.5	Exploitation des mesures <i>in situ</i> .....	111
11.6	Objectif.....	111
11.7	Représentation graphique.....	111
11.8	Exploitation statistique .....	112
<b>12</b>	<b>RÉSULTATS DES MESURES <i>IN SITU</i>.....</b>	<b>113</b>
12.1	Réalisation des ajustages pour pH et conductivité par les participants ...	113
12.2	Résultats des mesures de température .....	113
12.3	Résultats des mesures de conductivité.....	115
12.4	Résultats des mesures de pH .....	117
12.5	Synthèse des résultats pour les mesures <i>in situ</i> .....	118
<b>13</b>	<b>CONCLUSIONS GÉNÉRALES DE L'ESSAI .....</b>	<b>121</b>
<b>14</b>	<b>PERSPECTIVES .....</b>	<b>125</b>
<b>15</b>	<b>LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>127</b>

## RESUMÉ

La directive cadre sur l'eau (DCE) 2000/60/CE du 23 octobre 2000 fixe des objectifs à atteindre pour l'ensemble des milieux aquatiques européens (bon état des eaux en 2015, réduction ou suppression des rejets de substances prioritaires, non détérioration de l'état des eaux). A l'intérieur de ce cadre réglementaire, la qualité et la maîtrise des données acquises ont une importance capitale non seulement pour comparer les résultats à des valeurs seuils mais également pour identifier avec un degré de confiance suffisant les tendances des concentrations en micropolluants.

Les notions de comparabilité des données et d'estimation des incertitudes de mesure sont maintenant assez largement abordées par les laboratoires à travers notamment la participation aux campagnes d'essais d'aptitude. Ces campagnes sont particulièrement riches d'information. Elles permettent bien sûr aux laboratoires de vérifier leurs performances et d'améliorer leurs pratiques mais elles apportent également, pour les utilisateurs de données, des informations sur la variabilité des résultats analytiques au sein de la profession et sur de possibles effets liés à l'utilisation de telle ou telle méthode. Ce type de comparaison est rare jusqu'à présent pour les activités d'échantillonnage.

Un essai a été organisé, dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2011/2012 et des conventions de partenariat ONEMA-INERIS et ONEMA-LNE. Il s'agit d'un essai collaboratif et non pas un essai d'aptitude sur l'échantillonnage en rejet canalisé et sur la mesure des paramètres physico-chimiques de terrain. Il avait trois objectifs :

- Observer et évaluer les pratiques de prélèvement automatisé en rejet canalisé afin de vérifier que les pratiques de prélèvement automatisé en rejet canalisé relatives aux recommandations émises dans le guide technique opérationnel<sup>10</sup> sont appliquées et de renforcer dans l'avenir les guides, normes et cahiers des charges.
- Evaluer l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats.
- Etudier l'exactitude des analyses effectuées sur le terrain (pH, conductivité, oxygène dissous, température).

Cet essai s'est déroulé du 30 janvier au 1<sup>er</sup> février 2012 sur la station d'épuration de Boissettes. Ce site appartient à la Communauté d'Agglomération Melun Val de Seine (CAMVS) et est exploité par VEOLIA.

Neuf équipes de préleveurs ont participé à cet essai. La priorité a été donnée aux préleveurs n'ayant aucune activité analytique, ainsi qu'aux exploitants ou industriels réalisant eux-mêmes les opérations de prélèvement dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dans l'eau ou de la circulaire du 29 septembre 2010.

Durant ces deux jours et demi, ils ont réalisé, selon leur procédure habituelle, un prélèvement automatique asservi au temps en vue d'analyser les paramètres chimiques définis. Avant cette opération d'échantillonnage plusieurs contrôles qualité ont été réalisés (blanc de système de prélèvement, contrôle des échantillonneurs : nature des organes, diamètre des tuyaux, vitesse d'aspiration, etc). Les échantillons ont été ensuite pris en charge par l'INERIS qui a réalisé l'ensemble des analyses. Le flaconnage, l'eau destinée à la réalisation du blanc de système de prélèvement et les glacières étaient fournis par l'INERIS. En parallèle, l'exactitude des analyses physico-chimiques de terrain (pH, conductivité, température) a été testée.

---

<sup>10</sup> Guide technique opérationnel « pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel » accessible sous <http://www.aquaref.fr/>

Les paramètres chimiques de l'essai recherchés ont été ceux retrouvés lors des essais préliminaires et ayant des concentrations strictement supérieures à la limite de quantification. Il s'agit des paramètres classiques de caractérisation d'un rejet (carbone organique total, azote ammoniacal, nitrates, nitrites, matières en suspension, phosphore), de certains composés organo-volatils et des BTEX (Toluène, chloroforme, xylène) et des métaux (cuivre, fer, manganèse, rubidium, strontium, titane, zinc).

L'exploitation qualitative des résultats s'est effectuée en deux temps. Tout d'abord une enquête préalable à l'essai a été réalisée auprès des participants afin de connaître leurs pratiques, leurs matériels, leurs systèmes et démarche qualité et leurs contrôles qualité liés à l'échantillonnage. Par la suite et durant la durée de l'essai, des observateurs étaient présents sur le site afin de noter les pratiques des participants concernant notamment :

- Le conditionnement des systèmes de prélèvement,
- La méthodologie mise en œuvre pour la réalisation du blanc de système de prélèvement,
- La nature des matériaux composant les systèmes de prélèvement,
- Les méthodologies d'échantillonnage mises en œuvre pour le prélèvement automatique,
- La méthodologie mise en œuvre pour les étapes d'homogénéisation et de distribution des échantillons destinés au laboratoire.

L'enquête a mis en évidence que la majorité des participants était accréditée ou avait initiée une démarche d'accréditation pour l'activité d'échantillonnage. De même, la plupart des participants ont déclaré former leurs techniciens de prélèvement par formation interne ou compagnonnage.

L'observation des pratiques des opérateurs sur les aspects relatifs à l'échantillonnage et au conditionnement des échantillons a permis de mettre en évidence que :

- Quelques pratiques observées devraient être proscrites afin principalement de limiter les risques de contamination des échantillons comme :
  - fumer durant les opérations de prélèvements ;
  - porter des gants inadaptés (tel que gants en latex et gants vinyle/ nitrile poudrés) ;
  - ne pas protéger les outils de prélèvement (tuyau neuf laissé par terre) et des flacons destinés à l'analyse (flacons d'échantillon laissés à l'air libre par  $-5^{\circ}\text{C}$ ) ;
  - ne pas sélectionner des matériaux appropriés pour la recherche des micropolluants (nature des tuyaux).
- Certains systèmes d'homogénéisation et pratiques sont à modifier :
  - le système d'agitation ne semble pas toujours efficace (diamètre du mobile trop faible, absence d'inclinaison, absence de support d'agitation)

Il apparaît nécessaire d'insister sur les bonnes pratiques à mettre en place pour les opérations de prélèvement afin d'harmoniser les pratiques et d'améliorer la comparabilité des données au niveau national. Il est recommandé aux préleveurs de se reporter au guide technique opérationnel<sup>10</sup> où tous les détails concernant le choix des matériaux (tuyau et mobile) et les vérifications à réaliser (nettoyage, performance du système d'agitation si différent) sont précisés.

Les résultats relatifs aux paramètres physico-chimiques de terrain ont montré la difficulté d'ajuster les appareillages sur site sous des conditions météorologiques extrêmes (températures extérieures aux alentours de  $0^{\circ}\text{C}$ ). Toutefois, il est nécessaire de vérifier les sondes de mesure sur site afin de détecter d'éventuelles dérives. Les pratiques observées ont mis en évidence un manque de maîtrise de ces mesures (absence d'agitation adaptée durant la mesure, conservation des sondes à sec, présence de solutions étalons non raccordées). Il serait nécessaire que les opérateurs soient sensibilisés aux caractéristiques, au fonctionnement, à la maintenance et à la vérification de leurs appareillages afin de vérifier sur site les sondes de mesure et d'être capables de détecter d'éventuelles dérives.

L'essai a été également exploité quantitativement. Les concentrations des polluants ont été suivies par l'INERIS par échantillonnage ponctuel au cours de l'échantillonnage réalisé par les participants. Les résultats obtenus sur les prélèvements effectués par les participants ont été exploités statistiquement à l'aide du logiciel statistique « analyse statistique version 3.2 » développé à l'INERIS pour le traitement statistique des comparaisons interlaboratoires analytiques. Le traitement a été réalisé par analyse robuste selon la norme NF ISO 5725-5. L'estimation de la variabilité des opérations de prélèvement a été obtenue par comparaison entre la variabilité globale obtenue par l'approche analyse robuste et l'incertitude analytique déterminée le jour de l'essai par l'approche contrôle interne selon la norme XP T90-220.

En ce qui concerne les données quantitatives des paramètres chimiques obtenues pour les prélèvements réalisés par les participants, il en ressort que les opérations d'échantillonnage effectuées dans de bonnes conditions (applicabilité du guide technique opérationnel) ont un impact plus faibles sur les résultats de la mesure que les opérations d'analyse pour la majorité des paramètres étudiés.

- Pour les paramètres Carbone Organique Total, nitrates, nitrites, azote amoniacal et matières en suspension : la variabilité globale sur les résultats est relativement faible et du même ordre de grandeur que les variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques. Elle est comprise entre 4 % et 16 %.
- Par contre, pour le paramètre phosphore total, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) est plus importante (37 %) que les variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques (26 %).
- Pour les composés organo-volatils et les BTEX, la variabilité globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage +analyse) semble très importante : 66% pour le toluène, 90% pour le chloroforme et 244 % pour le (m+p) xylène. Toutefois, il faut garder à l'esprit que les niveaux de concentrations retrouvés dans le rejet sont très faibles et voisins des limites de quantification et que les variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques réalisées sur ces mêmes paramètres sont en général de l'ordre de 30 à 40% pour des niveaux de concentrations de l'ordre de la dizaine de µg/L. La variabilité observée sur l'échantillonnage est essentiellement due à quelques participants qui rencontrent des contaminations dans leurs échantillons (cas pour et les xylènes).
- Pour les métaux (strontium, cuivre, manganèse et rubidium), la variabilité globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage + analyse) est relativement faible. Elle est comprise entre 3 % (rubidium) et 19 % (cuivre).
- Pour les autres métaux (fer, zinc et titane), la variabilité globale oscille entre 25 % (zinc) et 71 % (fer). Cette variabilité est due à la présence de quelques valeurs aberrantes. Pour le zinc et le titane, cette variabilité globale peut également s'expliquer par les faibles concentrations quantifiées dans le rejet (concentration de l'ordre de 2 fois la limite de quantification). Par contre, pour le fer, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) est non négligeable. Elle est de 71% et les concentrations quantifiées sont environ 100 fois plus élevées que la limite de quantification (20 µg/l).
- La réalisation de blancs de système de prélèvement a mis en évidence une contamination dans un système de prélèvement. Cette contamination concernait plusieurs métaux (entre autres : cuivre, plomb et titane) et les concentrations retrouvées étaient loin d'être négligeables.

Pour améliorer la fiabilité des résultats, il paraît indispensable :

- De bien connaître les caractéristiques du site échantillonné afin de choisir les meilleures conditions d'échantillonnage (volume journalier, configuration du point de mesure, dimension de l'ouvrage, modalité de rejet de l'effluent) ;
- De réaliser un contrôle *in situ* (hors conditions météorologiques extrêmes) des sondes de mesure ;
- D'avoir recours à du personnel qualifié ;
- De mettre en place des contrôles qualité sur l'échantillonnage notamment des blancs de système de prélèvement et de sélectionner les bons matériaux (tuyaux inertes (téflon pour la ligne d'aspiration, silicone pour le tuyau d'écrasement), système d'agitation performant (diamètre, flux)).

Enfin, les données chiffrées présentées dans ce rapport permettent de disposer d'ordres de grandeurs des incertitudes liées aux opérations d'échantillonnage en rejet canalisé dans des conditions maîtrisées (protocole d'échantillonnage imposé).

Au regard de ces résultats, la mise à jour du guide opérationnel ne semble pas nécessaire, l'ensemble des points présentés ci-dessus (hormis les mesures *in situ*) étant déjà intégrés dans la version actuelle. Par contre, la mise en place de formation sur les mesures *in situ* semble à renforcer.

**Mots clés (thématique et géographique) :**

**Eau de rejet, prélèvement automatique, échantillonnage, intercomparaison, variabilité, qualité, essai sur site, préleveurs, métaux, BTEX, paramètres de caractérisation, température, pH, conductivité.**

## **ABSTRACTS**

An inter-organizational sampling trial was performed by AQUAREF at Boissettes in the wastewater treatment plant, France, to assess the variability in measured concentrations of metals, volatile organic compounds and others parameters as total organic carbon and anions. This trial was the first national attempt at improving knowledge of the effect, in wastewater, of sampling activity in regulatory monitoring. The sampling site was selected for its technical and logistical characteristics. The trial was organized over a period of 2 ½ days in January 2012. The organizers (INERIS, LNE) were in charge of site selection, sampling schedule planning and protocol. Three targets were identified by the organizers:

- To observe and to evaluate the water sampling practices on wastewater in relation to the operational and technical guide “sampling and sample pretreatment for the analyses of priority and emerging micropollutants in sewages treatment plants” made by AQUAREF,
- To establish the impact of sampling on total variability,
- To study the accuracy of field parameter measures, such as pH, conductivity and temperature.

Nine participants were chosen. Each participant was required to provide some information on his own equipment (commercial brand, identification / quality procedures, measurement range). The aim was to estimate the distribution of the measurement instruments used on field and to evaluate the influence of equipment on the results.

To reduce the analytical impact on trial results, all samples were collected by INERIS. The institute was in charge of transportation and chemical analyses for all substances. INERIS supplied all materials to carry out sampler blank, to samples collection and storage. Each sampling team took 14 liters of wastewater in applying an automatic sampling time-dependent.

All data are collected on a standardized form provided by the organizer, in order to ensure homogeneity of information. Data evaluation was carried out by the statistical tool developed for this purpose. The treatment was performed by robust analysis according to standard NF ISO 5725-5. The estimate for the variability of sampling was obtained by comparing the overall variability obtained by the robust analysis approach and the analytical variability determined on the day of the trial. Overall results are:

- For the parameters Total Organic Carbon, nitrates, nitrites, amoniacal nitrogen and suspended matters: the global variability on the results is relatively low and of the same order as the variabilities observed during comparisons analytical interlaboratories.
- On the other hand, for the parameter total phosphor, the global variability (sampling + analysis) is more important (37 %) than the variabilities observed during comparisons analytical interlaboratories (26 %).
- For the organo-volatile compounds and the BTEX, the global variability on the measure (sampling +analyse) seems very important: 66 % for the toluene, 90 % for the chloroform and 244 % for ( m+p ) xylene. However, the levels of concentrations found in this discharge are very low and nearby limits of quantification. And the variabilities observed during comparisons analytical interlaboratories realized on the same parameters are generally of the order of 30-40 % for levels of concentrations of about 10 µg / L. The variability observed on the sampling is essentially due to some participants who have aberrant results (case for the toluene and the xylenes).
- Finally, for metals, the previous blank tests display a contamination of sampling systems. It was particularly true for copper, lead and titanium.

All those tests highlighted the potentially large variability in measured pollutant concentrations that can arise, and identified that is necessary to follow improved sampling protocols. In particular, the organizer displays the fundamental role of sampling blank analyses to detect concentration anomalies and potential sampling contamination.

**Key words :**

**wastewater, automatic sampling, pollutants, variability, metals, volatile organic compounds, pH, temperature, conductivity**

## PRÉAMBULE

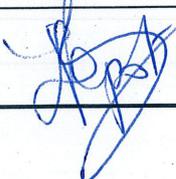
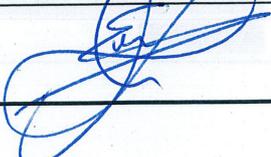
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	B.LEPOT	E.LEOZ	N.ALSAC
Qualité	Direction des Risques Chroniques Responsable d'affaires à l'Unité « Chimie, Métrologie, Essais »	Direction des Risques Chroniques Responsable de l'Unité « Chimie, Métrologie, Essais »	Direction des Risques Chroniques Responsable du Pôle « Caractérisation de l'environnement »
Visa			



## **1 INTRODUCTION**

Ce rapport dresse le bilan de l'essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé qui a été organisé conjointement par l'INERIS et le LNE et dont l'objectif principal était d'étudier l'impact des opérations d'échantillonnage sur la qualité des résultats d'analyse.

L'INERIS était chargé de l'organisation globale de l'essai ainsi que de l'exploitation des résultats pour les paramètres chimiques. Le LNE était plus particulièrement chargé de l'organisation et de l'exploitation des résultats des aspects contrôles métrologiques liés aux échantillonneurs automatiques<sup>11</sup>.

Les organisateurs tiennent tout particulièrement à remercier :

- La Communauté d'Agglomération Melun Val de Seine (CAMVS) d'avoir mis à disposition d'AQUAREF un site « la station d'épuration de Boissettes ».
- Veolia pour l'encadrement et la préparation de l'essai sur la station d'épuration de Boissettes.
- La Communauté d'Agglomération Melun Val de Seine (CAMVS) sans qui l'essai n'aurait pu être réalisé.
- La DREAL Ile de France pour sa participation à la recherche de stations de mesures.
- Le MEDDE et l'ONEMA pour le financement d'une telle opération.

Nous tenons également à remercier tous les participants pour leur professionnalisme dans la préparation et la réalisation de l'essai ainsi que pour leur volonté de collaboration et d'échange.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont collaboré à l'observation des pratiques des préleveurs durant l'essai ainsi que toutes les personnes ayant participé à l'organisation de l'essai.

---

<sup>11</sup> Lachenal J. - Détermination des incertitudes liées aux appareils d'échantillonnage automatique : résultats des tests expérimentaux menés lors de l'essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure de micropolluants - Rapport Aquaref 2012



## **2 CONTEXTE DE L'ORGANISATION ET OBJECTIFS**

### **2.1 CONTEXTE DE L'ORGANISATION**

Les travaux sur l'échantillonnage des eaux de rejets ont démarré en 2009 par AQUAREF. Des groupes de travail ont été constitués, ils impliquaient différents acteurs de prélèvements et d'analyses ASLAE, ALCESE, COPREC, les services de l'état (ONEMA), les commanditaires de prélèvements (Agences de l'Eau) et des représentants d'AQUAREF.

Leurs missions étaient d'émettre des recommandations, sur la base d'éléments tangibles et scientifiques, sur les manques identifiés lors du séminaire organisé fin 2008 sous l'égide d'AQUAREF (pilotage Cemagref, collaboration avec l'INERIS), sur le thème des « Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement ».

En parallèle, afin de compléter ces travaux, il a été décidé d'organiser un essai collaboratif en rejet canalisé.

L'année 2010 a été consacrée à la rédaction du cahier des charges<sup>12</sup>. L'essai a eu lieu en 2012. La réalisation a été coordonnée par l'INERIS en collaboration avec le LNE.

Les textes de référence utilisés pour le montage de cet essai étaient les suivants :

- NF EN ISO 5667-1 : Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 1 : Lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage,
- Guide technique de l'AFNOR F DT 90-523-2 : « Qualité de l'eau. Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 2 : Prélèvement d'eau résiduaire »,
- ISO 5667-10 : Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 10 : Guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires,
- Guide technique opérationnel pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel (Première version. Irstea/Cemagref).

### **2.2 OBJECTIF DE L'ESSAI**

Il s'agissait d'un essai collaboratif d'intercomparaison, réalisé dans des conditions se rapprochant le plus possible de la réalité du terrain et des pratiques habituelles, dont les 3 objectifs majeurs tels que décrits dans le cahier des charges sont rappelés ci-dessous. A noter que ce n'était pas un essai d'aptitude destiné à évaluer spécifiquement chaque participant.

---

<sup>12</sup> Bénédicte Lepot - Cahier des charges pour l'organisation en 2011 d'un essai d'intercomparaison sur le prélèvement en eau de rejet - DRC-11-112048-00058A.

### **Objectif 1 : Observation et évaluation des pratiques de prélèvement automatisé en rejet canalisé**

Cet essai collaboratif d'intercomparaison avait pour objectif de vérifier que les pratiques de prélèvement automatisé en rejet canalisé relatives aux recommandations émises dans le guide technique sont appliquées. Lors de l'essai, chaque préleveur était accompagné d'un observateur chargé de recueillir des informations sur les techniques d'échantillonnages mises en œuvre. Ces pratiques ont été évaluées en se référant au guide technique opérationnel.

In fine, les observations ont permis d'apporter des éléments de réponse à certaines données quantitatives de l'essai lui-même, de mettre en relief les bonnes pratiques de prélèvement et permettront de renforcer le guide technique opérationnel, les consignes et/ou les documents normatifs.

### **Objectif 2 : Estimer la part de la variabilité des résultats liée aux opérations de prélèvement**

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

Afin de tenir compte lors de l'exploitation d'une éventuelle variabilité des concentrations des différents paramètres étudiés au cours de l'essai collaboratif d'intercomparaison ou perturbation du rejet occasionnée par les systèmes de prélèvements des participants, un suivi a été réalisé par l'INERIS pendant la durée de l'essai pour l'ensemble des paramètres.

Cet essai collaboratif d'intercomparaison était un exercice de démonstration avec un nombre limité de participants. De ce fait, les résultats n'auront pas vocation dans l'immédiat à être généralisés à toutes les opérations de prélèvement effectuées au niveau national. Les résultats devront cependant être pris en compte afin d'améliorer les pratiques et les connaissances sur la qualité des données de surveillance et pourront servir, le cas échéant, à ajuster les recommandations du guide de prélèvement.

### **Objectif 3 : Etude de l'exactitude des analyses effectuées sur le terrain (pH, conductivité, température)**

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

### 3 PRÉPARATION DE L'ESSAI

#### 3.1 CHOIX DU SITE

Le choix du site a été motivé vis-à-vis du respect des critères suivants : région centrale facile d'accès pour les participants, localisation du rejet, longueur suffisante du canal de comptage (10-15 m), espace autour du canal de comptage permettant d'accueillir une quarantaine de personnes, matériel utilisé par les participants et accord de l'industriel.

Deux sites ont été proposés par la DREAL Ile de France : site de Renault Flins à Aubergenville (78) et la station d'épuration de Rosny sur Seine (78). Un troisième site a été proposé par la Communauté d'Agglomération Melun Val de Seine (CAMVS) et VEOLIA, il s'agit de la station d'épuration de Boissettes (77).

Les critères cités ci-dessus ont été vérifiés sur tous les sites proposés et ont conduit à retenir la station d'épuration de Boissettes (Tableau 1).

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des sites présélectionnés

Site	Inconvénients	Avantages
Renault Flins	<ul style="list-style-type: none"><li>Absence de canal de mesure, juste un regard</li><li>Suivi du rejet par INERIS : difficile car pas de regard en amont ou aval</li><li>Regard situé sur le parking de l'usine risque de pollution lors du blanc de système de prélèvement</li><li>Variation importante de la hauteur dans le regard</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>Espace suffisant autour du regard pour accueillir une quarantaine de personnes et le matériel</li></ul>
Station d'épuration de Rosny sur Seine	<ul style="list-style-type: none"><li>Nouvelle station (retard dans la mise en service et dans l'ensemencement des bassins)</li><li>Concentration de matières en suspension inférieure à 15mg/L</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>Espace autour du canal pour accueillir une quarantaine de personnes et le matériel</li></ul>
Station d'épuration de Boissettes	<ul style="list-style-type: none"><li>Concentration de matières en suspension inférieure à 15mg/L</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>Espace autour du canal pour accueillir une quarantaine de personnes et le matériel</li><li>Mise à disposition d'une salle de réunion</li></ul>

La station de Boissettes est une station d'épuration intercommunale. Construite en 1978, sa capacité de traitement est de 77 000 EH avec une capacité hydraulique de 1 500 m<sup>3</sup>/h par temps sec et une capacité hydraulique de 3 600 m<sup>3</sup>/h par temps de pluie. Son efficacité épuratoire présente des rendements supérieurs à 90% sur l'ensemble des paramètres.

Elle collecte les eaux usées et pluviales de la Communauté d'Agglomération Melun Val de Seine (CAMVS) et d'une partie de SAN de Sénart. Les procédés mis en œuvre permettent d'éliminer la pollution carbonée, azotée (traitement biologique) et phosphatée (traitement tertiaire) générée par les utilisateurs d'eau : particuliers, industriels, entreprises tertiaires.

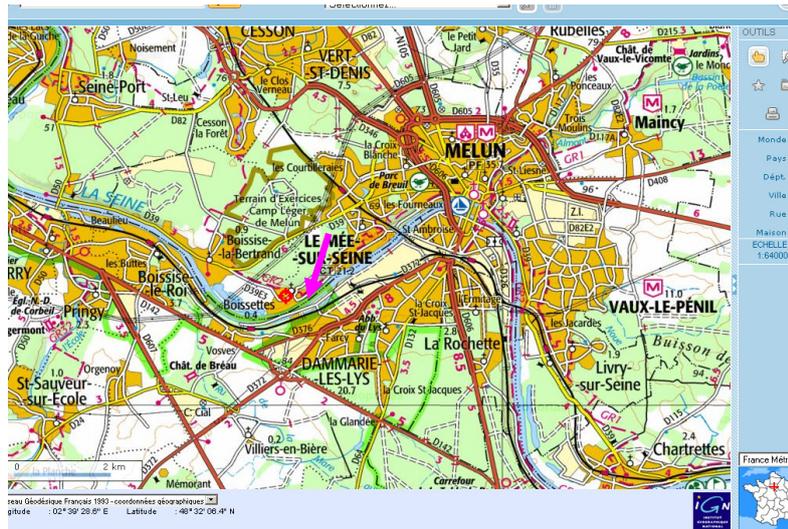


Figure 1 : Localisation générale de la station de Boissettes (1/64 000), IGN Géoportail

### 3.2 CAMPAGNES PRÉLIMINAIRES STATION DE BOISSETTES ET CHOIX DES PARAMÈTRES

Plusieurs réunions techniques ont eu lieu entre VEOLIA et l'INERIS. Ces réunions avaient pour but de définir concrètement les besoins en vue de l'essai d'intercomparaison. Deux visites de la station d'épuration de Boissettes ont été réalisées.

La première, le 8 novembre 2011<sup>13</sup> (annexe 1), a permis de concevoir le programme de l'essai et de recenser les zones susceptibles d'accueillir les différentes étapes de prélèvement et de contrôle métrologique. Ce fut également l'occasion de prélever des échantillons ponctuels au niveau du canal de comptage afin de sélectionner les micropolluants pour l'essai d'intercomparaison.

Au niveau analytique, un screening des micropolluants dans l'eau de rejet a été réalisé : identification des composés organiques légers et lourds par CG/MS et identification des métaux par ICP. Les résultats analytiques sont présentés en annexe 2. Les paramètres identifiés étaient : le chloroforme, le toluène, l'atrazine, la desethylatrazine, le naphtalène, le phénanthrène, le pyrène, l'aluminium, le baryum, le calcium, le chrome, le fer, le potassium, le magnésium, le manganèse, le sodium, le nickel, le phosphore, le rubidium, le strontium, le titane et le zinc.

Ces résultats ont conduit à retenir pour l'essai les paramètres suivants :

- le chloroforme, le toluène, l'atrazine, la desethylatrazine, l'aluminium, le baryum, le calcium, le chrome, le fer, le potassium, le magnésium, le manganèse, le sodium, le nickel, le phosphore, le rubidium, le strontium, le titane et le zinc.
- ont été rajoutés les paramètres, appartenant à la même famille et analysables par la même technique analytique, figurant dans les listes demandées par la circulaire du 5 janvier 2009 (RSDE2) et/ou celle du 29 septembre 2010 (STEU) :
  - les COHV et BTEX : benzène, éthylbenzène, xylène, 1,2 dichloroéthane, hexachlorobutadiène, tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène et chlorure de vinyle.
  - les métaux : Antimoine, Arsenic, Cadmium, Cobalt, Cuivre, Etain, Plomb.

<sup>13</sup> DRC-11-117810-12031A- COMPTE-RENDU du 8 novembre 2011 -PRE-VISITE Station d'Epuration de Boissettes (77)

- ont été rajoutés les paramètres de caractérisation du rejet :
  - nitrites, nitrates, azote ammoniacal, carbone organique total, phosphore et matières en suspension.

Les HAP (naphtalène, phénanthrène, pyrène) n'ont pas été retenus pour l'essai, car il aurait été difficile d'estimer la variabilité des opérations de prélèvement aux teneurs présentes dans le rejet (concentrations retrouvées très proches des LQ).

La seconde visite a été réalisée le 16 janvier 2012. L'objectif était de s'assurer que le support fabriqué pour accueillir les lignes d'aspiration des différents échantillonneurs était parfaitement adapté au canal de rejet (taille, profondeur des tuyaux, etc) et de finaliser avec l'exploitant les aspects liés à la sécurité (plan de prévention, sécurisation de la zone d'échantillonnage), et la gestion des véhicules sur le site.



## **4 DÉROULEMENT DE L'ESSAI ET MÉTHODOLOGIE**

### **4.1 PRISE DE CONTACT ET LISTE DES PARTICIPANTS**

L'annonce a été diffusée au préalable au cours de l'été 2011 par les canaux suivants (Annexe 3) :

- Commission T91E « Echantillonnage et conservation » de l'AFNOR : mailing à l'ensemble des membres de la commission T91E,
- Ministère de l'environnement : préparation d'un mail d'annonce par INERIS en vue d'en informer les DREAL (fonctionnels EAU) et autres instances,
- AQUAREF : mise en ligne de l'annonce,
- Membres des SGT lors de la dernière réunion des SGT 2 & SGT 3 du 15 juin 2011.

Les participants potentiellement intéressés avaient jusqu'au 30 septembre 2011 pour se préinscrire. L'annonce stipulait clairement que cet essai collaboratif d'intercomparaison était ouvert aux organismes réalisant des opérations de prélèvement dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dans l'eau (circulaire RSDE) ou dans le cadre de la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées (circulaire STEU).

Ces organismes pouvaient être :

- adossés à un laboratoire d'analyses ;
- des bureaux d'étude non adossés à un laboratoire d'analyses ;
- des industriels réalisant eux-mêmes les opérations de prélèvement dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dans l'eau (circulaire du 5 janvier 2009) ;
- des exploitants de STEU réalisant eux-mêmes les opérations de prélèvement dans le cadre de la circulaire du 29 septembre 2010 ;
- accrédités ou non pour le prélèvement.

18 organismes se sont portés candidat pour participer à l'essai d'intercomparaison. La liste est présentée en annexe 4. L'accès à cet essai collaboratif d'intercomparaison étant limité à 10 participants au regard du site sélectionné, l'INERIS a dû faire une sélection selon les critères suivants :

- (1) : l'appartenance à une association/fédération (COPREC<sup>14</sup>, ASLAE<sup>15</sup>) : 1 seul représentant par association ou fédération ;
- (2) : avoir une activité analytique ou non au sein de l'organisme : parmi la liste des participants potentiels seulement 3 organismes n'avaient pas d'activité analytique. Il était intéressant de les intégrer à l'essai ;
- (3) : les types de matériel mis en œuvre : répartition homogène du type de matériel à mettre en œuvre ;
- (4) : l'espace nécessaire pour les opérations de prélèvement (information obtenue lors de l'enquête préliminaire réalisée auprès des éventuels participants).

---

<sup>14</sup> Confédération des Organismes indépendants tierce partie de Prévention, de Contrôle et d'Inspection.

<sup>15</sup> ASsociation des directeurs et des cadres des Laboratoires publics agréés pour les Analyses des Eaux

Cette méthode de sélection a permis une représentation équilibrée des participants. Au final, les 10 participants retenus se répartissaient de la façon suivante (Figure 2).

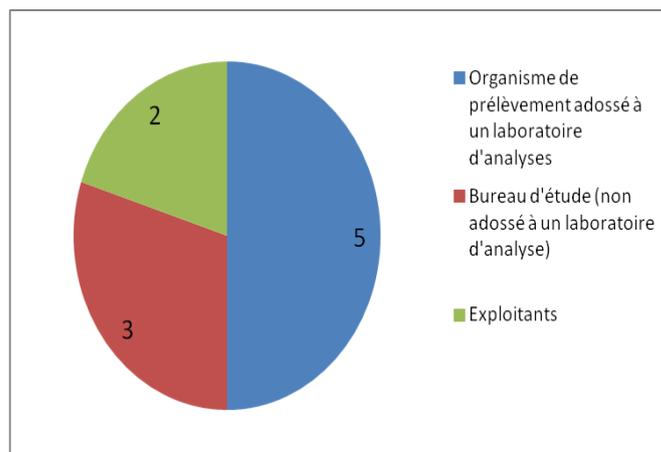


Figure 2 : Répartition des participants à l'essai rejet canalisé

La catégorie des industriels réalisant eux-mêmes les opérations de prélèvement dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dans l'eau (circulaire du 5 janvier 2009) n'a pas été représentée lors de cet essai.

7 participants sont accrédités pour les opérations de prélèvements, les trois autres ne le sont pas (2 bureaux d'études, 1 exploitant).

Le Tableau 2 présente la liste des préleveurs devant participer à l'essai.

Tableau 2 : Liste des participants inscrits à l'essai

Organisme Prélèvement	Activité analytique	Correspondant	Préleveurs
AQUAERIA	Non	Gaël LE VELLY	Gaël LE VELLY
BUREAU VERITAS *	Non	Samuel LAVRY	Benoit DALIBARD
CTC	Oui	Jean-Claude CANNOT	Michel OCTRUE
IDHESA Bretagne Océane	Oui	Pierre-Yves LE DREFF	Morvan THEBAUD
IRH	Non	Marie-Louise CHARBONNEL	Mathieu KESSLER
VEOLIA (CAE)	Oui	Sandrine DA DALTO	Léo BERNARD
VEOLIA	Non	Anne Laure BONANSEA	Sylvain BUENO
LAEPS	Oui	Pierre Emmanuel CHARPENTIER	Romain MEYNET
Laboratoire de Rouen	Oui	Abdelnor MOUSLI	Marc DESAPHY
LCDI-Environnement	Oui	Guy KEMPF	Nicolas PIERSON

\* le participant appartenant à Bureau Véritas a rencontré des soucis de logistique pour se rendre à l'essai collaboratif. Finalement, il n'a pas pu participer à l'essai.

Chaque participant a reçu un questionnaire à compléter en novembre 2011 pour une restitution fixée au 30 novembre 2011. Cette enquête avait pour but de recenser pour chaque organisme les reconnaissances (système qualité, démarche qualité, accréditation) ainsi que les démarches mises en place afin d'assurer la qualité de l'échantillonnage, la préparation des opérations de prélèvement, l'étalonnage et le suivi des appareillages de terrain. L'enquête type est présentée en annexe 5.

Le document référencé « DI-0143<sup>16</sup> », présentant l'organisation et le déroulement de l'essai sur site ainsi que la méthode d'exploitation des résultats et le guide technique opérationnel « Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel » présentant les protocoles AQUAREF, ont été envoyés le 10 janvier 2012 aux participants.

Le document DI-0143 précisait notamment :

1. Le cadre et les objectifs de l'essai ;
2. La localisation du site de prélèvement ;
3. La description des opérations à réaliser par chaque participant ;
4. Les obligations des participants ;
5. Le rôle des observateurs ;
6. Les paramètres à analyser ;
7. Les obligations de l'organisateur ;
8. Les consignes spécifiques pour les contrôles métrologiques des échantillonneurs ;
9. Les consignes pour la mesure des paramètres physico-chimiques sur site.

## **4.2 PRISE DE CONTACT ET LISTE DES OBSERVATEURS**

Il avait été convenu dans le cahier des charges<sup>17</sup> que les personnes pouvant assurer le rôle d'observateur devaient avoir une connaissance suffisamment experte des modalités de prélèvement des rejets ainsi que des protocoles élaborés par AQUAREF.

Un premier appel a été effectué par le biais des SGT (SGT mis en place par AQUAREF) en juin 2011. Faute d'un nombre suffisant de personnes, une annonce supplémentaire a été faite lors de la journée de restitution du guide technique opérationnel « *Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel* » le 18 novembre 2011.

Au total, 11 observateurs ont été retenus par l'organisateur, issus d'origines diverses (laboratoires d'analyse de routine, bureaux d'études) mais réalisant couramment des opérations de prélèvement sur les eaux de rejets. La liste des observateurs est présentée en annexe 6.

Chaque observateur a reçu, le 9 janvier 2012, le guide technique opérationnel « *Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel* » présentant les protocoles AQUAREF.

La grille d'observation élaborée par l'INERIS (Annexe 7) a été présentée le 30 janvier 2012 à l'ensemble des observateurs afin d'harmoniser le travail d'observation.

---

<sup>16</sup> DI 143 « Opérations de prélèvements - Organisation d'un essai d'intercomparaison sur le prélèvement automatisé en rejet canalisé »

<sup>17</sup> Bénédicte Lepot - Cahier des charges pour l'organisation en 2011 d'un essai d'intercomparaison sur le prélèvement en eau de rejet. Rapport AQUAREF 2010 – 17p. INERIS-DRC-11-112048-00058A

Le rôle de l'observateur au cours de cet essai collaboratif n'était en aucun cas d'auditer le participant. Son rôle consistait à accompagner un participant durant tout l'essai collaboratif d'intercomparaison, de renseigner une grille d'observation élaborée par l'organisateur et de recenser les difficultés liées aux opérations de prélèvement et les améliorations à apporter au guide technique opérationnel.

### **4.3 DÉROULEMENT DE L'ESSAI**

Ci-dessous sont présentés le déroulement chronologique de l'essai ainsi que les différents points importants illustrés par des photographies prises durant l'essai.

#### **4.3.1 Programme chronologique**

Voici en détail la procédure adoptée, avec une liste des points par ordre chronologique (annexe 8) :

##### **Jour 1 : 30/01/2012**

1. Accueil des participants sur le site de la station d'épuration de Boissettes et présentation de l'organisation de l'essai, des consignes de sécurité à respecter sur le site (signature plan de prévention, règles de circulation) ainsi que les protocoles AQUAREF.
2. Accueil des observateurs à l'Hôtel Restaurant du Mée sur Seine et présentation des consignes de sécurité à respecter sur le site (signature du plan de prévention, règles de circulation), de l'organisation de l'essai et de la grille d'observation qu'ils devaient compléter les 31/01 et 01/02/2012.

##### **Jour 2 : 31/01/2012**

1. Accueil des participants, des observateurs, des visiteurs sur le parking de la station de traitement des eaux usées et remise des badges.
2. Attribution des binômes [observateur/participant], déchargement du matériel des préleveurs sur le site et installation.
3. Fourniture aux participants par les organisateurs :
  - a) du flaconnage ainsi que les étiquettes d'identification des flacons. L'ensemble des flacons a été conditionné en laboratoire. Un blanc de flaconnage (flacon + bouchon) a été réalisé par l'organisateur afin de vérifier que celui-ci n'apportait aucune contamination lors des prélèvements réalisés sur site. Les flacons ont été distribués aux participants au moment de la phase de conditionnement.
  - b) d'un enregistreur de température afin de suivre les performances du système de régulation de la température des échantillonneurs utilisés durant les opérations d'échantillonnage. Cet enregistreur raccordé a été fixé à mi hauteur par l'organisateur au sein de chaque échantillonneur (mesure de la température de l'air ambiant autour du flacon collecteur). Ensuite, cet enregistreur a été basculé dans la glacière de transport des échantillons spécifique à chaque participant afin de contrôler la température de l'enceinte durant le transport jusqu'à l'INERIS.
  - c) de balances afin de vérifier la justesse et la répétabilité du volume prélevé avant et après lancement de l'opération d'échantillonnage.
  - d) de 10 litres d'eau d'EVIAN (10 bouteilles en verre de 1 litre) afin de contrôler la qualité du nettoyage et des matériaux utilisés.
  - e) de solutions étalons de pH, conductivité afin de vérifier métrologiquement les appareils de terrain.

4. Evaluation des échantillonneurs automatiques :
  - a) vérification des organes de l'échantillonneur ;
  - b) réalisation du blanc de système de prélèvement selon un protocole imposé ;
  - c) vérification du diamètre interne des tuyaux d'aspiration ;
  - d) vérification de la température de l'échantillonneur ;
  - e) vérification de la justesse et la répétabilité du volume prélevé ;
  - f) contrôle de la vitesse d'aspiration et
  - g) prélèvement d'un échantillon ponctuel d'un litre en vue d'y mesurer la teneur en matières en suspension.
5. Programmation des échantillonneurs selon les consignes fournies par INERIS : longueur du tuyau d'aspiration 7,5 mètres, profondeur dans le canal de 2,30 mètres, volume unitaire 120 ml, pas de temps : 10 minutes, durée : 18 heures.



6. Contrôle métrologique des appareils de terrain : a) vérification des appareils de terrain à partir de solutions étalons fournies par l'INERIS (3 solutions pH, 1 solution conductivité) ; b) mesure pH, conductivité et température dans la piscine remplie d'eau de rejet ; c) ajustage des appareils de terrain à l'aide de solutions fournies par l'INERIS ; d) mesure pH, conductivité et température dans la piscine remplie d'eau de rejet après ajustage.



### **Jour 3 : 01/02/2012**

1. Arrêt des échantillonneurs.
2. Contrôle métrologique de l'échantillonneur : le contrôle métrologique a également été ré-effectué selon la même procédure du jour 2 afin de vérifier tout écart éventuel par rapport au jour 2.

#### **4.3.2 Constitution de l'échantillon**

La constitution de l'échantillon a été réalisée après une étape d'homogénéisation de l'échantillon moyen collecté.



Les consignes fournis par l'INERIS consistaient à remplir au ras bord les flacons destinés au laboratoire selon un ordre de priorité :

- a) COHV, BTEX (2 flacons de 150 ml)
- b) MES (1 flacon de 1 litre)
- c) Anions et COT (2 flacons de 1 litre)
- d) Métaux (2 flacons de 250 ml)
- e) Autres paramètres (pesticides) (2 flacons de 1 litre)
- f) MES (1 flacon de 1 litre)

L'objectif au travers de cet ordre de priorité était de vérifier la performance de l'homogénéisation sur toute la colonne d'eau grâce au paramètre « Matières en Suspension ».



### 4.3.3 Transport

Les échantillons destinés à être analysés par l'organisateur ont été conservés dans une glacière spécifique codifiée pour chaque participant dans laquelle un enregistreur de température a été déposé.

Les glacières contenant les blancs de système de prélèvement et les échantillons du contrôle métrologique ont été récupérées par un transporteur privé le 31 janvier 2012.

Les glacières contenant les échantillons issus de l'opération de prélèvement et les échantillons du contrôle métrologique ont été transportées par l'INERIS le 1 février 2012.

Tous les échantillons expédiés, le 31/01/2012, par transporteur ont été reçus à l'INERIS le lendemain matin dans de bonnes conditions (absence de casse). Le suivi de température (Figure 3) réalisé dans une des glacières montre que la température de l'enceinte réfrigérée était comprise entre 2 et 8°C.

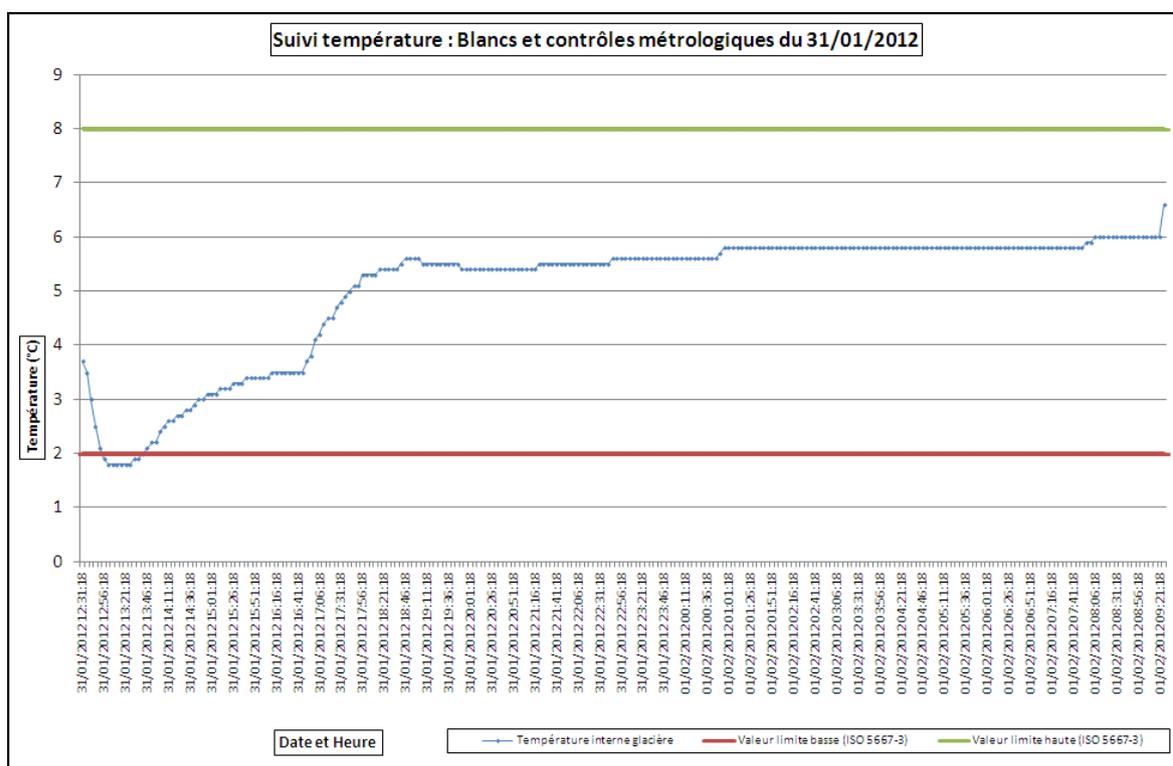


Figure 3 : Evolution de la température de l'enceinte frigorifique pendant le transport des blancs et des contrôles métrologiques

Tous les échantillons expédiés, le 01/02/2012, ont été réceptionnés le lendemain matin à l'INERIS dans de bonnes conditions (absence de casse). Le suivi de température (Figure 4) réalisé dans chaque glacière attribuée à chaque participant montre que sur le site la température de l'enceinte est négative (valeurs de la température externe comprises entre -4,5 et -1°C) pour toutes les enceintes. Les valeurs reviennent à des valeurs positives et sont supérieures à 2°C dès l'arrivée à l'INERIS et placement des enceintes dans un local réfrigéré.

Note : A l'ouverture des enceintes, les échantillons n'étaient pas congelés.

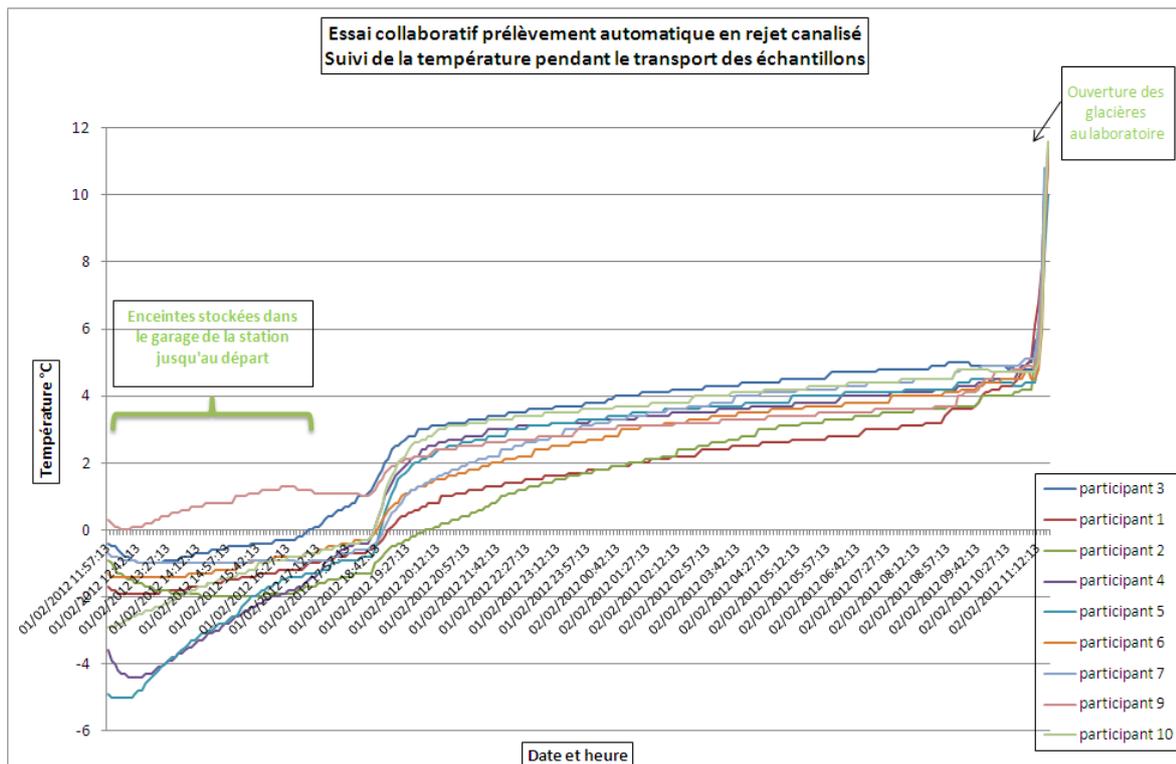


Figure 4 : Suivi des colis depuis la confection jusqu'à l'arrivée au laboratoire d'analyse

#### 4.3.4 Analyses

Les analyses ont été réalisées en mettant en œuvre les méthodes officielles en vigueur. Elles ont été réalisées dans les laboratoires de l'INERIS.

Les méthodes d'analyses utilisées et leurs caractéristiques sont décrites dans les chapitres spécifiques aux paramètres.

Afin de minimiser les effets liés à l'analyse et de limiter les effets de dérive des appareils dans le traitement des résultats, les échantillons ont été analysés dans une même série analytique et dans un ordre aléatoire.

#### 4.3.5 Conditions météorologiques

Le 31 janvier 2012, durant les opérations -blancs de système de prélèvement, contrôle métrologique des échantillonneurs, lancement de la campagne de prélèvement et mesures *in situ*- les conditions météorologiques ont été les suivantes :

- temps sec et ensoleillé,
- température extérieure comprise entre -1°C et 7°C.

Le 1<sup>er</sup> février 2012, durant les opérations [conditionnement de l'échantillon moyen collecté, contrôle métrologique de l'échantillonneur], les conditions météorologiques ont été les suivantes :

- temps sec et ensoleillé,
- température extérieure comprise entre -1°C et -4,5°C.

De ce fait, l'étude de la performance du groupe froid des échantillonneurs des participants ne pourra malheureusement pas apporter des renseignements intéressants au vu des températures extrêmes observées.

### 4.3.6 Suivi du site

Un suivi temporel du rejet a été réalisé par l'organisateur (INERIS) pendant l'essai pour l'ensemble des paramètres. Les prélèvements ont été réalisés légèrement en aval de la zone destinée aux participants afin d'éviter toute perturbation.

Un total de 6 prélèvements ponctuels a été effectué pendant l'opération d'échantillonnage aux horaires suivants :

Jour	Horaires
31/01/2012	14h30 / 15h30 / 16h30/ 23h00
01/02/2012	3h00 / 9h00

Comme précisé ci-dessus, il s'agissait de prélèvements ponctuels ce qui signifie que des épisodes de pointe ont pu ne pas être prélevés.

Le matériel d'échantillonnage mis en œuvre pour ce suivi était (Figure 5) :

- Matériel de prélèvement :
  - Canne de prélèvement pour les prélèvements ponctuels en journée (31/01 à 14h30 ; 31/01 à 15h30, 31/01 à 16h30 et 1/02 à 8h00),
  - Echantillonneur Hydréka – Sigma SD 900, programmé en prélèvement ponctuel pour la nuit (31/01 à 23h00 et 1/02 à 3h00).
- Nature du matériel :
  - Canne de prélèvement : flacon de prélèvement en PEHD,
  - Echantillonneur : Ligne d'aspiration en téflon, tuyau d'écrasement en silicone, flacon de collecte en verre.
- Flaconnage identique à celui des participants (flaconnage fourni par l'organisateur).



Figure 5 : Suivi de la variabilité du milieu – Matériel d'échantillonnage mis en œuvre

Le matériel de prélèvement a été conditionné en amont des opérations dans le laboratoire de l'INERIS selon les spécificités définies dans le guide technique opérationnel. Le blanc du matériel de prélèvement a également été mis en œuvre selon la même méthodologie que les participants. Il a été réalisé au laboratoire.

Dans la suite du rapport, les informations relatives au suivi du site sont présentées suivant le graphe type de la Figure 6.

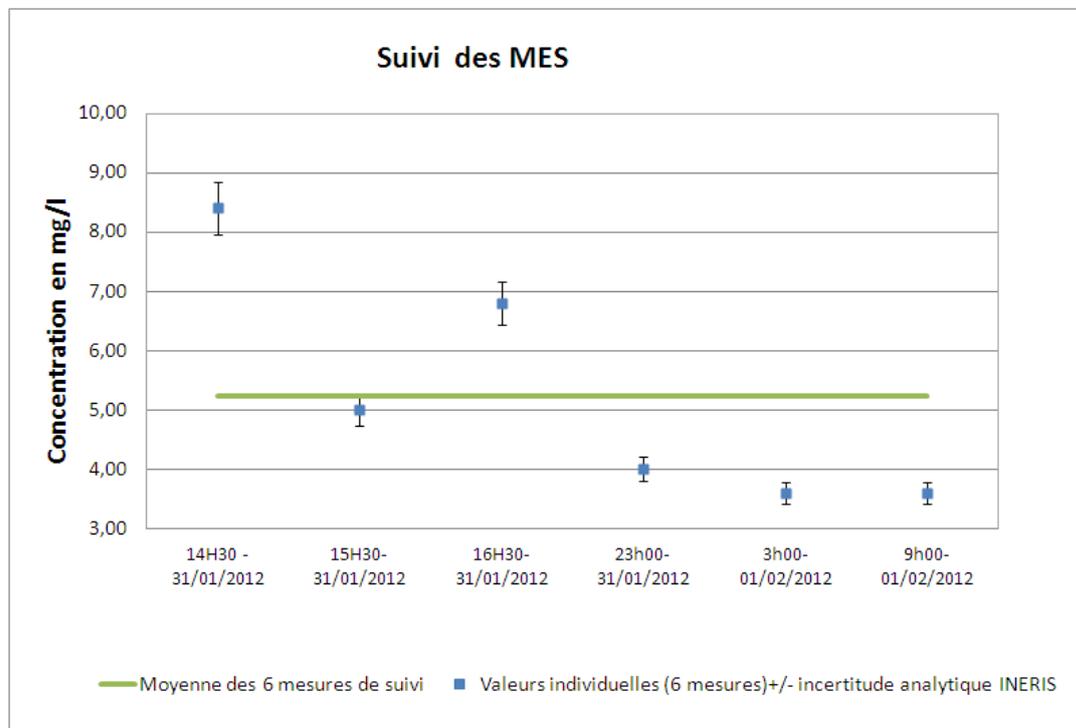


Figure 6 : Présentation type des résultats de suivi du site pendant les opérations de prélèvements des participants

Sur chaque graphique :

- les points bleus correspondent aux valeurs individuelles mesurées entre le 31/01/2012 (14h30) et le 01/02/2012 (9h00)  $\pm$  un intervalle de largeur égal à la variabilité analytique du laboratoire.
- la courbe verte correspond à la moyenne des 6 résultats de suivi.

#### 4.3.7 Exploitation de l'essai

Afin de répondre au mieux aux objectifs de l'essai, l'exploitation a été organisée en plusieurs étapes :

- Exploitation des enquêtes préliminaires (§ 1) et des observations sur le site pendant l'essai (§ 1)
- Exploitation quantitative (§ 7) avec un chapitre spécifique aux paramètres de caractérisation du rejet (§ 1), aux composés organo-volatils et BTEX (§ 1) et aux métaux (§ 10)
- Exploitation des mesures *in situ* (§ 1 et § 1).

L'exploitation des résultats des aspects contrôles métrologiques liés aux échantillonneurs automatiques a fait l'objet d'un rapport complémentaire<sup>18</sup>.

---

<sup>18</sup> Lachenal J. - Détermination des incertitudes liées aux appareils d'échantillonnage automatique : résultats des tests expérimentaux menés lors de l'essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure de micropolluants - Rapport Aquaref 2012



## **5 EXPLOITATION DES ENQUÊTES PRÉLIMINAIRES**

### **5.1 MÉTHODOLOGIE**

Une enquête a été envoyée en amont de l'essai à chaque organisme inscrit pour recenser : les reconnaissances (système qualité, démarche qualité, accréditation), les démarches mises en place afin d'assurer la qualité de l'échantillonnage, la préparation des opérations de prélèvement, l'étalonnage et le suivi des appareillages de terrain etc. L'enquête type est présentée en annexe 5. Les 10 organismes inscrits ont répondu à cette enquête.

Certains aspects techniques abordés lors de l'enquête ont également été étudiés au cours de l'essai sur le terrain. Ces aspects seront confrontés avec les observations faites sur le terrain (§ 1), ils ne seront donc pas traités dans cette partie.

Les principaux résultats sont décrits ci-après.

### **5.2 RECONNAISSANCES**

Sur les 10 organismes, 9 ont une démarche ou un système d'assurance qualité.

Huit organismes sont accrédités pour les « prélèvements d'eau » dans différents milieux :

- 7 pour les prélèvements d'eaux résiduaires, 5 pour les prélèvements d'eaux superficielles cours d'eau, 2 pour les eaux superficielles plan d'eau, 5 pour les eaux destinées à la consommation humaine, 3 pour les eaux de loisirs naturelles, et 6 pour les eaux souterraines.
- Parmi les 7 organismes accrédités pour les prélèvements d'eaux résiduaires : tous les organismes sont accrédités pour des prélèvements ponctuels, 6 pour des prélèvements automatiques asservis au temps et 6 pour des prélèvements automatiques asservis au débit. Le détail est présenté dans le Tableau 3.

Un organisme est qualifié OPQIBI<sup>19</sup>.

---

<sup>19</sup> OPQIBI : Organisme de Qualification de l'Ingénierie. Il délivre des certificats de qualification aux prestataires exerçant l'ingénierie, à titre principal ou accessoire, dans les domaines suivants : Bâtiment, Infrastructure, Énergie, Environnement, Industrie, Loisirs - Culture - Tourisme

Tableau 3 : Reconnaissances des organismes sur les opérations de prélèvement d'eau en date de novembre 2011

	Organismes accrédités	Accréditation prélèvement Eau	Prélèvement Eau					
			Eaux résiduaires 1 : ponctuel 2 : asservi au temps 3 : asservi au débit	Eaux superficielles (rivières)	Eaux superficielles (plan d'eau)	Eaux consommation humaine	Eaux loisirs naturelles	Eaux souterraines
P1	Oui	Oui	Oui (1-2-3)	Oui	Non	Oui	Oui	Oui
P2	Oui	Oui	Oui (1-2-3)	Oui	Non	Non	Non	Oui
P3	Oui	Oui	Oui (1-2-3)	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
P4	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
P5	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
P6	Oui	Oui	Oui (1-2-3)	NR	NR	Oui	NR	Oui
P7	Oui	Oui	Oui (1)	Oui	Oui	Non	Non	Non
P8	Oui	Oui	Oui (1-2-3)	NR	NR	Oui	NR	Oui
P9	Oui	Oui	Oui (1-2-3)	Oui	NR	Oui	Oui	Oui
P10	Non	Non	Non	NR	NR	NR	NR	NR
<b>Nombre :</b>								
<b>Oui</b>	<b>8</b>	<b>7</b>	<b>7 dont 6 (1-2-3)</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>6</b>
<b>Non</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>3</b>
<b>NR</b>				<b>2</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>1</b>

NR : non renseigné

En parallèle de l'accréditation entre 3 et 10 préleveurs sont habilités par l'organisme à réaliser des prélèvements en rejets canalisés.

Le nombre de prélèvements annuels réalisés par les organismes varie entre 29 et 3000 avec une moyenne de l'ordre de 700. Les principaux contextes d'intervention cités sont les suivants : autosurveillance, campagne RSDE, contrôle inopiné DREAL, campagne RSDE/STEU.

6 organismes ont une activité analytique en plus de leur activité de prélèvement.

### **5.3 PERSONNEL**

Les 10 organismes déclarent former leur personnel sur les opérations de prélèvements par le biais de formations internes ou de compagnonnage. Cinq d'entre eux ont recours à des formations externes.

Le maintien des compétences des préleveurs est assuré soit par compagnonnage (9 organismes), soit par des audits internes et/ou externes (4 organismes). La fréquence du maintien des compétences est à raison d'une fois par an (8 organismes) et d'une fois tous les 2 mois (1 organisme).

### **5.4 PRÉPARATION DES CAMPAGNES DE PRÉLÈVEMENT**

Lors de la préparation d'une campagne de prélèvement, les principales informations dont dispose l'organisme de prélèvement sont :

- La configuration du point de mesure (3),
- Des photos du point de mesure (3),
- La dimension du canal (2),
- Les aspects sécurité (2),
- Le volume journalier (2),
- L'arrêté préfectoral, le plan du site, la finalité du prélèvement, la période de prélèvement, le type de rejet, un participant déclare que c'est variable et que cela dépend du contexte.

Afin d'organiser et de préparer au mieux les campagnes de prélèvement, les préleveurs demandent en amont au client les informations suivantes :

- La configuration du point (6),
- L'accessibilité (6),
- Les conditions de sécurité (6),
- Les dimensions de l'ouvrage (5),
- Les modalités de rejet des effluents : périodicité, rejet par batch ou continu (5),
- L'objectif du prélèvement (4),
- La nature des effluents (4),
- La présence de canaux de mesure (4),
- Les paramètres à rechercher (3),
- Les horaires, la présence d'équipement d'autosurveillance, des photos, les normes de rejet, l'accès à l'électricité et l'activité de l'industriel.

1 seul organisme réalise systématiquement une visite préliminaire avant de réaliser les opérations de prélèvement, 3 n'en réalisent pas et les autres en font régulièrement, notamment lorsqu'ils n'ont aucune connaissance du site.

3 organismes disposent d'une check-list. 2 participants établissent systématiquement un plan de prévention avec l'exploitant, 2 l'établissent à la demande du client et 1 participant est en cours de le systématiser.

Lors de la visite préliminaire lorsqu'elle est réalisée, les organismes vérifient les points suivants :

- La configuration du point (4),
- L'accessibilité (3),
- La sécurisation du personnel et du matériel (2),
- L'activité de l'industriel (2),
- Les normes de rejet (2),
- Les coordonnées GPS, la dimension des ouvrages, le type de canal, le type de rejet, l'accès à l'électricité.

Seuls deux participants reçoivent des demandes de prélèvement au format SANDRE EDILABO. 1 participant précise que certains industriels commencent à l'évoquer.

## 5.5 PRÉLÈVEMENTS EN REJETS CANALISÉS

### 5.5.1 Référentiels

Tous les participants déclarent disposer de procédures ou de modes opératoires décrivant les opérations de prélèvement en rejet canalisé. 9 d'entre eux déclarent que ces documents sont facilement accessibles au préleveur sur site.

Les procédures mises en œuvre s'appuient sur les référentiels suivants :

- FDT 90-523-2<sup>20</sup> (8)
- ISO 5667-10<sup>21</sup> (6)
- ISO 5667-1<sup>22</sup> (4)
- ISO 5667-3<sup>23</sup> (4)
- NF ISO 4359<sup>24</sup> (1)
- NFX 10-311<sup>25</sup> (1)

---

<sup>20</sup> FDT 90-523-2 *Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement – Partie 2 : Prélèvement d'eau résiduaire,*

<sup>21</sup> ISO 5667-10 *Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 10 : Guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires,*

<sup>22</sup> ISO 5667-1 *Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 1 : lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage,*

<sup>23</sup> ISO 5667-3 *Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau*

<sup>24</sup> NF ISO 4359 *Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts - Canaux jaugeurs à col rectangulaire, à col trapézoïdal et à col en U*

<sup>25</sup> NFX 10-311 *Mesure de débit de l'eau dans les canaux découverts au moyen de déversoirs en mince paroi.*

Le détail est présenté dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Normes sur lesquelles les organismes de prélèvements s'appuient

	Normes sur prélèvement		Norme générale	Norme sur conservation échantillons	Normes sur la mesure de débit	
	FDT 90-523-2	ISO 5667-10	ISO 5667-1	ISO 5667-3	NF ISO 4359	NFX 10-311
P1	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
P2	Oui	Oui				
P3	Oui	Oui	Oui	Oui		
P4	Oui	Oui	Oui	Oui		
P5	Oui	Oui				
P6	Oui	Oui	Oui	Oui		
P7	Oui					
P8						
P9	Oui					
P10						

### 5.5.2 Rendu des résultats

9 organismes sur 10 consignent les observations faites sur le terrain. Ces observations figurent soit sur un formulaire type (8 organismes) ou soit sur le rapport à la demande du client (2 organismes). Les observations portent par ordre décroissant sur :

- Le lieu (9),
- La traçabilité du matériel (9),
- La date et l'heure du prélèvement (8),
- Les contrôles effectués sur le préleveur : vitesse, volume, nombre de prélèvements (5),
- Les mesures physico-chimiques (4),
- Les contrôles des appareils de mesure physico-chimiques (4),
- La programmation du préleveur (4),
- Autres : le nom du préleveur, les coordonnées Lambert, le type de prélèvement, le nom du technicien ...

2 organismes utilisent le format SANDRE EDILABO pour restituer les indications de terrain ou les résultats d'analyses sur site : 1 uniquement pour les circulaires RSDE et STEU et l'autre uniquement à la demande de quelques clients.



## 6 EXPLOITATION DES OBSERVATIONS

L'ensemble des observations réalisées sur le terrain est regroupé en annexe 10.

### 6.1 MÉTHODOLOGIE

Lors de l'essai collaboratif « prélèvement automatique en rejet canalisés », chaque préleveur était accompagné d'un observateur, chargé de recueillir des informations relatives aux pratiques mises en œuvre par les préleveurs tout au long de l'essai (Tableau 5, annexe 9). Ces observations ont été notées sur des grilles pré-établies fournies par l'organisateur. Ces grilles ont été élaborées en s'appuyant sur la norme ISO 5667-10 et le Guide Technique Opérationnel « Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel ». Les grilles d'observations des pratiques ont été présentées à l'ensemble des observateurs en amont de l'essai afin d'harmoniser le rendu de ces observations.

Tableau 5 : Liste des observateurs

<b>Observateurs</b>	<b>Organismes</b>
Sandrine DA DALTO	VEOLIA CAE
Audrey RUAT	AQUAERIA
Cédric GOUT	CTC groupe
Jean-Philippe CIRCAL	COPREC
Abdelnor MOUSLI	Laboratoire de Rouen
Alexandre BARBE	Laboratoire Départemental de l'Eau
Jean-François PELLETIER	SOLVAY
Olivier DANZEL	Laboratoire Départemental d'analyses et de recherches 02
Emmanuelle BOSSERT	APAVE
Christian COUSTATI	VEOLIA
Christophe DEVAUD	IANESCO

Pour rappel, les observateurs ont été sélectionnés sur les bases suivantes :

- participation active aux groupes de travail en vue de l'élaboration du guide technique opérationnel,
- participation à la réunion de présentation des travaux des sous groupes de travail lors du 18 novembre 2011.

Les résultats ci-dessous regroupent les observations notées par les observateurs lors de l'essai sur le terrain, complétées par les informations déclarées par les organismes dans l'enquête préliminaire.

Au final, 9 organismes ont participé à l'essai.

### 6.2 HYGIÈNE ET SÉCURITÉ

Une bonne prise en compte de la sécurité par les organismes préleveurs a été observée. Les participants étaient équipés de chaussures ou bottes de sécurité, de gilets de signalisation et de casque. 7 d'entre eux possédaient également des gants.

8 participants ont déclaré avoir été sensibilisés à la vaccination et tous ont déclaré être vaccinés.

Cependant, certaines pratiques non recommandées ont été observées lors de l'essai : certains chariots n'étaient pas adaptés aux multiples configurations possibles sur le terrain, des personnes ont fumé sur la station d'épuration, et certaines opérations sur les eaux résiduaires ont été effectuées à mains nues.

Pour mémoire, la norme ISO 5667-10 et le guide technique opérationnel rappellent les aspects dont il faut avoir conscience et les règles à appliquer en matière de sécurité lors des échantillonnages (Figure 7).

Figure 7 : Extraits de la norme ISO 5667-10 § 6.1, 6.2 et 6.3 et du guide technique opérationnel § 12.1.1.,

<b>6 Aspects relatifs à la sécurité</b>	
<p>L'article 7 de l'ISO 5667-1:1980 donne des règles générales de sécurité. Ces règles, de même que celles que décrit la présente partie de l'ISO 5667, ne peuvent toutefois pas se substituer aux règles ou réglementations locales et/ou nationales.</p> <p><b>6.1</b> Il faut, lorsque l'on travaille dans des égouts, fosses de décantation, stations de pompage et stations de traitement d'eaux résiduaires, avoir conscience des risques suivants:</p> <p>d) risque de maladies résultant de la présence d'organismes pathogènes dans les eaux résiduaires;</p> <p>e) risque de blessure physique résultant d'une chute ou d'un dérapage;</p> <p>f) risque de noyade;</p> <p>g) risque de blessures résultant de la chute d'objets.</p>	<p><b>6.2</b></p> <p>h) En cas de contact possible avec des eaux résiduaires, il convient de respecter à tout moment des règles d'hygiène très strictes. Les personnes exposées ne doivent ni manger, ni boire, ni fumer avant de s'être entièrement lavées. Les vêtements et l'équipement doivent également être nettoyés et désinfectés après usage.</p> <p><b>6.3</b> De nombreuses réglementations nationales comportent des prescriptions relatives à la vaccination des personnes travaillant au contact des eaux résiduaires. Ces prescriptions doivent également être respectées par les personnes effectuant des échantillonnages.</p>
<p>Les conditions ambiantes proches du lieu de prélèvement peuvent avoir un impact sur la qualité de l'échantillon, il faut donc bannir les éléments suivants à proximité du lieu de l'opération et pendant toute sa durée :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Cigarette,</li> <li>▪ Pots d'échappement de véhicule en marche,</li> <li>▪ Machine thermique en fonctionnement,</li> <li>▪ Manipulation de solvants et autres produits chimiques volatils,</li> <li>▪ Désodorisant, marqueurs (type indélébile), etc.</li> </ul>	

### 6.3 TYPES D'ÉCHANTILLONNEURS

Tous les organismes ont mis en œuvre des échantillonneurs équipés de pompes péristaltiques comme annoncé dans l'enquête. Les échantillonneurs mis en œuvre lors de cet essai étaient (Figure 8) :

- 4 échantillonneurs de marque Sigma 900 SD (dont 1 monté sur glacière WAECO),
- 1 de marque Sigma 900,
- 2 de marque ISCO Avalanche,
- 2 de marque ISCO Glacier.

Les consignes ont bien été respectées.

Figure 8 : Photos de quelques préleveurs mis en œuvre lors de l'essai : Sigma 900, ISCO Avalanche, ISCO Glacier et Sigma 900 SD



### 6.3.1 Flacons collecteurs

Tous les échantillonneurs étaient équipés de flacons collecteurs en verre, ce qui est en accord avec le Guide Technique Opérationnel. Leur capacité était comprise entre 15 et 17 litres, comme déclaré par les organismes dans l'enquête préliminaire.

### 6.3.2. Tuyaux d'aspiration et d'écrasement

#### 6.3.2.1 TUYAUX D'ASPIRATION

Lors de l'essai, les exigences du Guide Technique Opérationnel concernant la nature des tuyaux d'aspiration n'ont pas toujours été respectées : 6 étaient conformes (téflon), 3 non-conformes (PVC, tricloclair, tuyau neuf avec un revêtement interne en téflon). L'exploitation des résultats quantitatifs pourra apporter des renseignements complémentaires afin de valider ou d'invalider le choix de la nature des tuyaux.

#### 6.3.2.2 TUYAUX D'ÉCRASEMENT

Lors de l'essai, les exigences concernant la nature des tuyaux d'écrasement ont été respectées : ils étaient tous en silicone. Par contre, il a été difficile de vérifier l'usure du tuyau en silicone.

#### Recommandations Guide Technique Opérationnel § 12.1.5.:

Tuyau d'aspiration :

- ⇒ En téflon
- ⇒ Éviter la matière plastique avec un revêtement en téflon car ses propriétés s'altèrent au cours du temps

Tuyau d'écrasement :

- ⇒ Récent en silicone

### 6.3.3 Mise en œuvre sur le terrain

Pour le bon déroulement de l'essai, et afin que tous les participants travaillent dans les mêmes conditions, la longueur du tuyau d'aspiration a été imposée à 7,50 m. Suite au pincement de leurs tuyaux d'aspiration, les participants n°2 et 5 ont dû recouper leurs tuyaux d'aspiration, respectivement à 5,50 m et 7,3 m. Le participant n°3 avait une longueur de 7,8 m.

Extrait du guide FD T 90-523-2 § 5.2.4 :

d) tuyau de prélèvement

- Doit être de longueur minimale à pente ascendante, sans goulot d'étranglement, ni courbure prononcée ;
- Doit être de diamètre intérieur supérieur à 9 mm ;
- Doit être de volume intérieur supérieur au volume de l'échantillon prélevé, ce qui implique un volume minimal de l'échantillon unitaire supérieur ou égal à 50 ml et d'une longueur minimale de tuyau de prélèvement de 1 m

L'ensemble des tuyaux d'aspiration mis en œuvre sur le terrain avaient un diamètre intérieur conforme aux exigences de l'ISO 5667-10 et compris entre 9 et 12 mm, comme déclaré dans l'enquête.

Lors de l'essai, 5 préleveurs ont déclaré que l'utilisation de la crépine était systématique.

Extrait du guide FD T 90-523-2 § 5.2.4 :

e) crépine

- évite le colmatage par des macro-déchets, évite de prélever des matériaux solides de trop gros diamètre, etc. ;
- son diamètre intérieur doit être supérieur à 9 mm

Extrait de l'ISO 5667-10 :1992 § 4.2.2. :

La conduite d'échantillonnage doit avoir, entre les points de prélèvement et de distribution, un diamètre interne d'au moins 9 mm et son entrée doit être protégée, afin que les risques de colmatage soient réduits au minimum.

Lors de l'essai et comme déclaré par tous les organismes dans l'enquête préliminaire, toutes les vitesses d'écoulement du liquide dans les tuyaux d'aspiration étaient supérieures à 0,5 m/s, ce qui permet d'éviter les risques de séparation de phases dans la conduite. Ce point est conforme aux exigences de l'ISO 5667-10.

## 6.4 BLANC DE SYSTÈME DE PRÉLÈVEMENT

### 6.4.1 Méthodologie

Lors de l'enquête préliminaire, tous les organismes ont déclaré réaliser des blancs de système de prélèvement. 8 participants ont annoncé l'effectuer sur l'ensemble de la chaîne de prélèvement (tuyau d'aspiration, tuyau d'écrasement (pompage), collecteur). 2 ont déclaré le réaliser partiellement.

La majorité des organismes effectue le blanc de système de prélèvement au laboratoire, 3 d'entre eux peuvent être amenés à le faire, enfin 1 organisme réalise ses blancs uniquement sur site. La fréquence de réalisation des blancs est très variable : elle oscille entre 1 fois par semaine à 2 fois par an.

Elle est généralement conditionnée par :

- Une demande client,
- L'utilisation d'un nouveau lot de tuyau,
- Le démarrage d'une campagne RSDE ou STEU.

En général, les pratiques des préleveurs sont les suivantes : 6 participants réalisent le blanc de système de prélèvement sur 3 heures (exigence de la circulaire RSDE 2 du 5 janvier 2009), 2 participants déclarent réaliser des blancs sur une période de 24 heures.

Pour mettre en œuvre le blanc de système de prélèvement, les organismes annoncent utiliser différents types d'eaux. L'origine de ces eaux est :

- Evian (5),
- Eau ultra pure (3),
- Eau suprapure (1).

Durant l'essai, la méthodologie du blanc de système de prélèvement a été imposée par l'organisateur (§ 10.2). La durée de mise en œuvre du blanc a été limitée à 30 minutes et l'eau de blanc a été fournie par l'organisateur (eau d'Evian®).

Le blanc de système de prélèvement :

- Permet d'assurer que l'échantillon n'est pas contaminé,
- Doit intégrer tous les matériels de l'aspiration jusqu'à l'étape de mise en flacon, c'est-à-dire : l'échantillonneur automatique, le flacon de collecte en verre, le système d'homogénéisation mécanique et le système de distribution,
- Doit être réalisé avant de démarrer une opération de prélèvement.

Recommandations Guide Technique Opérationnel § 12.3.1.1. :

- Utiliser de l'eau exempte de micropolluants (ex : Eau d'Evian en bouteille verre)

#### **6.4.2 Exploitation des résultats « blanc système de prélèvement »**

Les pratiques déclarées pour l'exploitation des résultats des blancs de système de prélèvement sont les suivantes :

- non déduction des résultats du blanc de système de prélèvement des résultats de l'effluent (9 organismes)
- déduction systématique des résultats du blanc de système de prélèvement des résultats de l'effluent (1 organisme)
- restitution systématiquement des résultats des blancs de système de prélèvement au client (7 organismes)

Recommandations du Guide Technique Opérationnel :

§ 12.3.1.2. Traitement des données issues du blanc « échantillonneur »

Les valeurs des blancs sont à restituer avec les résultats d'analyses sur effluents, afin de pouvoir évaluer si les données transmises sont de bonne qualité. En aucun cas il n'est possible de retrancher les valeurs des blancs aux résultats d'analyses sur effluents.

La bonne pratique est de ne pas soustraire le résultat du blanc de la mesure et de fournir l'information au client.

Lors de l'enquête préliminaire, seuls deux organismes ont déclaré compiler les résultats des blancs de système de prélèvement dans une carte de contrôle.

Les critères d'acceptabilité du blanc déclarés dans les enquêtes préliminaires et mis en œuvre lors de l'essai sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Critères d'acceptabilité des blancs de système de prélèvement

	Critères d'acceptabilité déclarés dans l'enquête préliminaire	Critères d'acceptabilité déclarés sur le terrain
Participant 1	< LQ +/- incertitude	< LQ +/- incertitude
Participant 2	Non défini	< LQ
Participant 3	Défini mais non précisé	< LQ
Participant 4	≤ LQ du laboratoire (blancs étant faits au laboratoire, si blanc positif => pas d'utilisation du matériel)	< LQ
Participant 5	Critères d'acceptabilité définis par le client	/
Participant 6	Non défini	< LQ
Participant 7	Absence de contaminant	Pas connu de l'agent préleveur (ressort du laboratoire)
Participant 9	Non défini	Pas connu de l'agent préleveur (ressort du laboratoire)
Participant 10	/	Pas connu de l'agent préleveur (ressort du laboratoire)

Quand le critère n'est pas respecté, les actions mises en œuvre dépendent des participants. 3 participants sur les 9 n'ont pas connaissance des actions à mettre en œuvre. Les 6 autres réalisent :

- 1 contre-analyse du blanc et/ou
- 1 vérification de la procédure de nettoyage et/ou
- 1 évolution de la procédure de nettoyage.

Un participant déclare prévenir le client.

## 6.5 CONTRÔLE DE L'ÉCHANTILLONNEUR AVANT LANCEMENT DU PROGRAMME

L'ensemble des participants effectue un contrôle de l'échantillonneur avant le lancement du programme. Les contrôles réalisés peuvent se limiter à une simple vérification de la programmation et de la batterie. 5 participants réalisent en plus un contrôle métrologique. Ce contrôle peut porter sur le volume unitaire et/ou la vitesse d'aspiration et/ou la température du groupe froid...

Lors de l'essai, la position du tuyau de prélèvement était imposée, mais les enquêtes préliminaires ont mis en évidence que les organismes appliquent les bonnes pratiques : positionnement dans une zone homogène, brassée et à mi-hauteur dans le flux et à une distance suffisante des parois.

Lors de l'essai, le volume de la prise d'échantillon était imposé (120 ml), mais en général, les laboratoires prélèvent entre 50 et 100 ml, ce qui est conforme aux exigences la norme ISO 5667-10.

Les pratiques déclarées dans les enquêtes préliminaires et couramment mises en œuvre par ces 10 préleveurs sont de réaliser un nombre d'échantillons compris entre 96 et 150 sur une période de 24 h. La FDT 90-523-2 recommande *a minima* 6 cycles de prélèvement par heure, soit 144 prises d'échantillons par 24 heures. 6 préleveurs respectent cette recommandation.

## 6.6 HOMOGÉNÉISATION DU VOLUME COLLECTÉ

Lors de l'enquête préliminaire, 9 organismes ont déclaré mettre en œuvre une homogénéisation mécanique directement dans le flacon collecteur de l'échantillonneur. 1 organisme a déclaré homogénéiser l'échantillon moyen par le biais d'une agitation manuelle.

### Recommandations Guide Technique Opérationnel § 12.2.1.2.:

Il est exclu formellement de réaliser une homogénéisation manuelle de l'échantillon moyen pour les raisons suivantes :

- ⇒ La sécurité de l'opérateur (charge importante et risque d'accident avec des contenants en verre) ;
- ⇒ L'homogénéisation partielle et discontinue durant la distribution du volume collecté dans les différents flacons destinés à l'analyse ;
- ⇒ La non-représentativité du particulaire (MES) réparti dans les différents flacons destinés à l'analyse ;
- ⇒ La contamination en cas d'utilisation d'un corps extérieur impropre (morceaux de bois, tige métallique, ...).

Lors de l'essai sur le terrain, l'homogénéisation par le biais d'une agitation mécanique était imposée et a été réalisée par l'ensemble des participants.

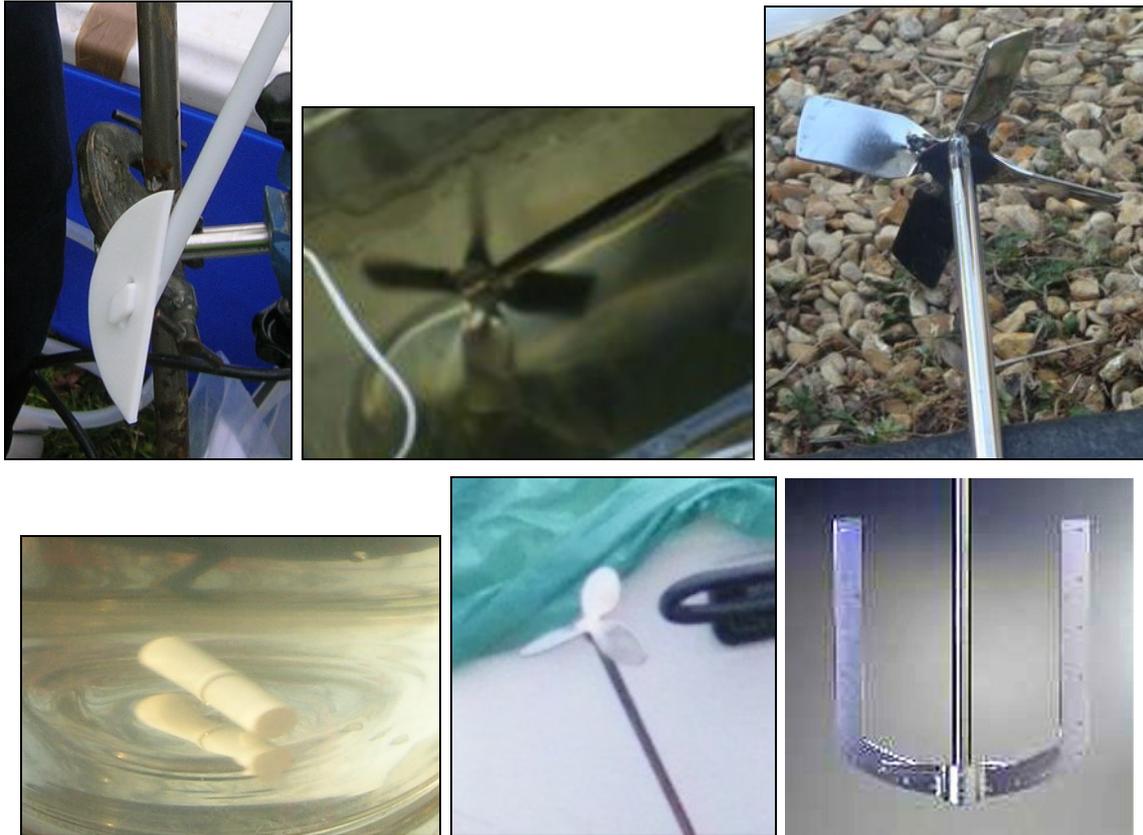
Cependant, 3 participants n'avaient pas de support pour maintenir le système d'agitation (perceuse). Il a été maintenu en main par une tierce personne. Ces préleveurs ont déclaré être en général deux personnes sur site ou faire appel à l'exploitant. Cette pratique ne semble pas adéquate. Il est difficile pour une tierce personne de pouvoir régler visuellement la hauteur et l'inclinaison du mobile tout en maintenant le système d'agitation. Cette pratique peut conduire à une mauvaise homogénéisation et augmente les risques de casse.

### 6.6.1 Matériel d'agitation

8 pales d'agitation et un agitateur magnétique (barreau) ont été mis en œuvre (Figure 9).

*Figure 9 : Matériel d'agitation mis en œuvre lors de l'essai*





## 6.6.2 Nature, forme et types de pales

Les pales mises en œuvre lors de l'essai sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Description des pales utilisées lors de l'essai

Forme	Composition	Type de flux	Nombre sur le terrain
Hélice 4 pales	Inox	Axial	2
Demi-lune	Téflon	Tangentiel	2
Hélice 4 pales	Téflon	Axial	1
Hélice marine	Inox	Axial	1
Mobile en U	Inox	Radial	1
Barreau aimanté	Téflon	Radial	1
Cisaille	Inox	Axial	1

4 participants sur 9 ont utilisé des matériels en téflon, les autres (5) ont utilisé des matériels en inox.

5 participants sur 9 ont mis en œuvre des mobiles à flux axial, 2 des mobiles à flux tangentiel et 2 des mobiles à flux radial.

Les travaux des SGT ont montré que l'homogénéisation est meilleure lorsqu'on génère une agitation selon un flux axial. Il est primordial que les préleveurs mettant en œuvre des mobiles à flux radial et tangentiel vérifient la performance d'homogénéisation de ces mobiles (§ 6.9 - *Opérations d'homogénéisation*).

Certaines hélices semblent avoir un diamètre trop petit, c'est-à-dire un diamètre inférieur à 1/3 de la largeur du flacon collecteur, ce qui risque de conduire à une mauvaise homogénéisation [hélice à 4 pales du participant 3].

Les travaux des SGT ont montré que l'homogénéisation est meilleure lorsque le diamètre du mobile est environ 1/3 du diamètre ou de la largeur du flacon collecteur et que l'on génère une agitation selon un flux axial, sans toutefois atteindre le vortex. Ils ont démontré également l'inutilité de recouvrir la tige et l'hélice d'agitation de spray téflon (résultats comparables acier inoxydable/spray téflon).

Or peu de participants respectent l'ensemble de ces points. Des efforts sont à engager sur le choix des mobiles et principalement le diamètre des mobiles. Le diamètre des mobiles dépend de la largeur du flacon collecteur, ce point critique est à prendre en compte lors de l'achat ou la fabrication des mobiles.

Recommandations Guide Technique Opérationnel § 12.2.1.4.:

**Il est recommandé d'utiliser :**

- Hélice à flux **axial** en acier inoxydable
- Hélice dont le diamètre dépendra de la largeur du flacon collecteur : environ 1/3 du diamètre du flacon ou 1/3 de la largeur du flacon collecteur
- Tige accueillant l'hélice en acier inoxydable

### **6.6.3 Mise en œuvre de l'homogénéisation lors de l'essai**

La hauteur de la pale a été :

- Réglée (4),
- Non réglée (2),
- Champ non renseigné (3).

L'inclinaison du mobile a été mise en œuvre :

- Inclinée (6),
- Non inclinée (2),
- Champ non renseigné (1).

Recommandations Guide Technique Opérationnel § 12.2.1.7.:

- Régler la hauteur de la tige de l'hélice de façon à ce qu'elle soit à environ 1/5 de la hauteur par rapport à l'interface eau/air
- Incliner l'hélice pour une homogénéisation optimale et limiter l'effet vortex

Certains participants ne respectent pas ces recommandations, ce qui pourrait conduire à la constitution d'un échantillon non représentatif du rejet étudié.

### **6.6.4 Distribution**

#### **6.6.4.1 SYSTÈMES DE DISTRIBUTION**

Lors de l'essai, deux systèmes de distribution ont été mis en œuvre pour distribuer l'effluent dans les différents flacons destinés à l'analyse : 8 participants ont utilisé la pompe péristaltique de leur échantillonneur, le participant P4 a utilisé un tuyau de distribution (siphonage).

5 participants ont purgé le système avant de procéder à la distribution dans les flacons destinés à l'analyse : en soutirant une à dix fois un volume allant de 250 à 1500 ml. Les 4 autres n'ont pas purgé leur ligne.

**Recommandations Guide Technique Opérationnel § 12.2.1.7.:**

- Purger le système (tuyau de siphonage, tuyau de la ligne d'aspiration) tout en maintenant l'agitation dans le flacon collecteur, en soutirant 3 fois 500 ml à l'aide d'un récipient propre et inerte (en verre ou en téflon), et retransférer l'effluent dans le flacon collecteur

L'ensemble des participants a maintenu l'agitation pendant la distribution, ce qui est conforme aux recommandations du guide technique opérationnel (§ 12.2.1.7.).

#### 6.6.4.2 MODE DE DISTRIBUTION

Le mode de distribution a été imposé : remplissage à ras bord, flacon par flacon.

Tous les participants ont respecté la consigne de remplissage à ras bord.

Seulement 7 participants ont appliqué le remplissage flacon par flacon, 2 ont appliqué le remplissage 1/3, 1/3, 1/3. Ces deux participants (P2 et P3) n'ont pas respecté les consignes de l'organisateur toutefois, les pratiques de ces deux participants sont en accord avec le guide technique.

#### 6.6.4.3 ORDRE DE REMPLISSAGE

L'ordre de remplissage a été imposé (§ 0) et tous les participants ont respecté les consignes. Des dispositions ont été prises par certains participants pour :

- Protéger les flacons destinés à l'analyse en les entreposant dans une bassine propre (P1),
- Eviter la contamination des bouchons qui sont tenus dans la main durant le remplissage (P1).

### 6.7 MAÎTRISE DE LA CONTAMINATION DURANT L'ÉTAPE D'ÉCHANTILLONNAGE

Dans l'ensemble, les observateurs indiquent que la maîtrise de la contamination durant l'étape d'échantillonnage est maîtrisée. Une bonne organisation générale sur le terrain a été observée malgré les conditions météorologiques défavorables (gel).

Cependant, les préleveurs doivent rester vigilants face aux multiples situations et conditions de terrain qui peuvent introduire des biais.

### 6.8 ÉLÉMENTS TRANSMIS AU LABORATOIRE

Sur les 9 préleveurs, seulement 8 ont apporté des éléments de réponse à cette question.

8 préleveurs fournissent les éléments suivants au laboratoire d'analyses:

- relevé de terrain (5)
- relevé terrain + volumes journaliers (1)
- feuille de renseignements laboratoire (1)
- fiche terrain + fiche de prélèvement + devis (1)

Il est recommandé de transmettre au laboratoire les échantillons accompagnés d'une fiche terrain. Cette fiche assure la traçabilité des opérations de prélèvement et fournit des informations concernant entre autres le lieu de prélèvement, l'objectif du prélèvement, éventuellement les résultats des mesures *in situ*, les difficultés rencontrées. Cette fiche pourrait être utilisée pour valider le prélèvement et pourrait être utile pour l'interprétation des résultats d'analyse.

## 6.9 RECOMMANDATIONS

Compte-tenu des retours des observateurs lors de l'essai terrain et du retour de l'enquête préliminaire, les points ci-dessous devraient être pris en compte afin de limiter les contaminations possibles des échantillons, et la non représentativité des échantillons prélevés.

### - Véhicule - organisation

Il est recommandé de posséder des véhicules adaptés et aménagés afin d'optimiser l'espace de rangement et de limiter les risques de contamination. Stocker les sources potentielles de carburant loin du matériel de prélèvement et si possible les isoler dans un espace étanche.

### - Sécurité et protection du préleveur

Il est recommandé d'utiliser des gants de manutention pour les opérations de déchargement et chargement. En revanche il est impératif, d'utiliser des gants nitriles sans talc à usage unique pour les opérations de blanc de système de prélèvement, d'échantillonnage, d'homogénéisation et de remplissage des flacons, ceci pour limiter les risques de contamination des échantillons par le préleveur et du préleveur par le milieu.

### - Conditionnement du matériel

Il est indispensable de conditionner le matériel de prélèvement avant départ sur site. Il est recommandé :

- de nettoyer les divers éléments constituant le système de prélèvement en appliquant le protocole suivant :
  - eau exempte en micropolluants (par exemple eau déminéralisée, eau minérale Evian®) ;
  - solution de détergent alcalin diluée ;
  - eau acidifiée (acide acétique 80% dilué au 1/4) ;
  - acétone ultrapure ;
  - eau exempte en micropolluants (eau déminéralisée, eau minérale Evian®).
- et de s'assurer de l'absence de relarguage de ses instruments avant départ sur site afin de maîtriser les risques de contamination des échantillons.

### - Opérations d'échantillonnage

L'utilisation de matériel autre que celui recommandé par le guide technique opérationnel<sup>26</sup> peut être à l'origine des sources de contamination mises en évidence dans l'exploitation des résultats des composés organo-volatils (§1).

### - Opérations d'homogénéisation

L'étape d'homogénéisation doit être réalisée obligatoirement de façon mécanique. Si l'organisme de prélèvement met en œuvre un système d'agitation différent de ceux préconisés par le guide technique opérationnel, il devra s'assurer que le système d'homogénéisation qu'il aura choisi et monté, (position du mobile, vitesse de l'agitation, facilité du siphonage) réponde aux critères de performance de la norme NF EN 872 (rendement compris entre 90 % et 110 % de la concentration testée).

---

<sup>26</sup> Guide technique opérationnel « pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel » accessible sous <http://www.aquaref.fr/>

Le protocole de vérification de l'efficacité de l'homogénéisation consiste à :

- préparer une solution de cellulose microcristalline de concentration connue (MES) dans le flacon collecteur,
- homogénéiser en continu la solution préparée,
- effectuer plusieurs prises d'essais (5 au total) sous agitation à différentes hauteurs dans le flacon collecteur,
- analyser sur ces échantillons la concentration en MES selon la norme NF EN 872.

Les critères de sélection d'un système d'homogénéisation portent sur :

- le diamètre du mobile (a minima 1/3 du diamètre du flacon collecteur ou de la largeur du flacon collecteur) ;
- le type de mobile (flux radial, axial, autre).

Une bonne homogénéisation dépend de :

- la hauteur du mobile dans le flacon collecteur (1/5 à 1/3 par rapport au fond du flacon collecteur) ;
- l'inclinaison du mobile (évite le phénomène de vortex).

#### - *Opérations de remplissage des flacons*

Il est recommandé de purger le système de distribution (tuyau d'aspiration, tuyau de siphonage) avant remplissage des flacons destinés à l'analyse. Durant cette purge - soutirage par exemple de 3 fois 500 ml à l'aide d'un récipient propre et inerte - l'agitation dans le flacon collecteur devra être maintenue. L'effluent soutiré est transféré dans le flacon collecteur.

Le remplissage des flacons est ensuite réalisé tout en maintenant l'agitation dans le flacon collecteur. Le flacon destiné à l'analyse des COV devra être prélevé prioritairement.

Durant le remplissage des flacons, la hauteur de l'effluent diminue dans le flacon collecteur, il faudra veiller à baisser régulièrement la hauteur du mobile dans le flacon collecteur et vérifier la non création de l'effet vortex en diminuant la vitesse.

Il est fortement conseillé de limiter au maximum le nombre de récipients ou de matériels intermédiaires entre le système de prélèvement et le flaconnage. Si un intermédiaire est indispensable, il est primordial de le conditionner et de s'assurer de l'absence de polluants.

#### - *Conservation des échantillons*

Il est recommandé de placer rapidement les échantillons dans une glacière.

Il est recommandé d'adapter la taille et le nombre de glacières au nombre d'échantillons à prélever. Les glacières doivent être équipées d'un nombre suffisant de blocs eutectiques. Les échantillons doivent être conservés durant le transport dans une enceinte maintenue à une température de  $5 \pm 3^\circ\text{C}$ .

#### - *Relation préleveur / laboratoire*

Il est primordial d'assurer une bonne coordination entre les opérations d'échantillonnage et les analyses de laboratoire. Cette coordination est particulièrement importante pour les étapes suivantes : respect des délais échantillonnage-analyse, respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation, transport, ...

La transmission de la part des préleveurs des informations concernant l'échantillon prélevé (lieu, objectif, date, mesures in situ, conditions météorologiques, difficultés rencontrées) peuvent être utiles pour l'interprétation des résultats d'analyse.

En conclusion, l'application du Guide Technique Opérationnel (V.1.0. de décembre 2011) permet de respecter l'ensemble de ces points.

## **7 METHODOLOGIE POUR L'EXPLOITATION QUANTITATIVE**

### **7.1 OBJECTIF**

L'objectif de l'exploitation quantitative des données obtenues lors de l'essai consiste à essayer d'évaluer quantitativement la part des opérations d'échantillonnage dans la variabilité des résultats de mesure. Il ne s'agit pas d'un essai d'aptitude mais d'un exercice de démonstration sur un site bien précis. Les résultats des participants présentés sous forme de tableaux et de graphiques, n'ont pas vocation dans l'immédiat à être généralisés à toutes les opérations de prélèvement effectuées au niveau national. Il ne sera pas attribué de « score » tel que cela se pratique dans les essais d'aptitude classiques. Cette donnée ne correspond pas aux objectifs premiers de l'essai.

### **7.2 RÉCAPITULATIF DES DONNÉES DISPONIBLES**

Pour chaque paramètre, les données disponibles étaient :

- Pour les 9 participants : 2 résultats correspondants à 2 sous-échantillons issus d'1 prélèvement automatique asservi au temps effectué sur 18 heures –c'est-à-dire 2 flacons par substance issu du même prélèvement-;
- Des résultats de contrôle du site (prélèvements INERIS) répartis sur la durée des prélèvements réalisés par les participants, soit au total 6 prélèvements et une analyse sur chaque prélèvement (§0). Le suivi temporel concernait l'ensemble des paramètres. Les prélèvements ont été réalisés en aval de la zone des participants. Il s'agissait de prélèvements ponctuels (épisodes de pointe ont pu ne pas être prélevés).

### **7.3 REPRÉSENTATION GRAPHIQUE**

Les résultats ont été présentés sous forme d'un graphique dont un exemple type est donné à la Figure 10. Les caractéristiques de ce graphique sont les suivantes :

- En abscisse : code des participants rangés dans l'ordre croissant des résultats obtenus sur la moyenne des deux analyses effectuées pour la substance considérée ;
- En ordonnée : concentration de la substance ( $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{ng.L}^{-1}$  selon la substance).

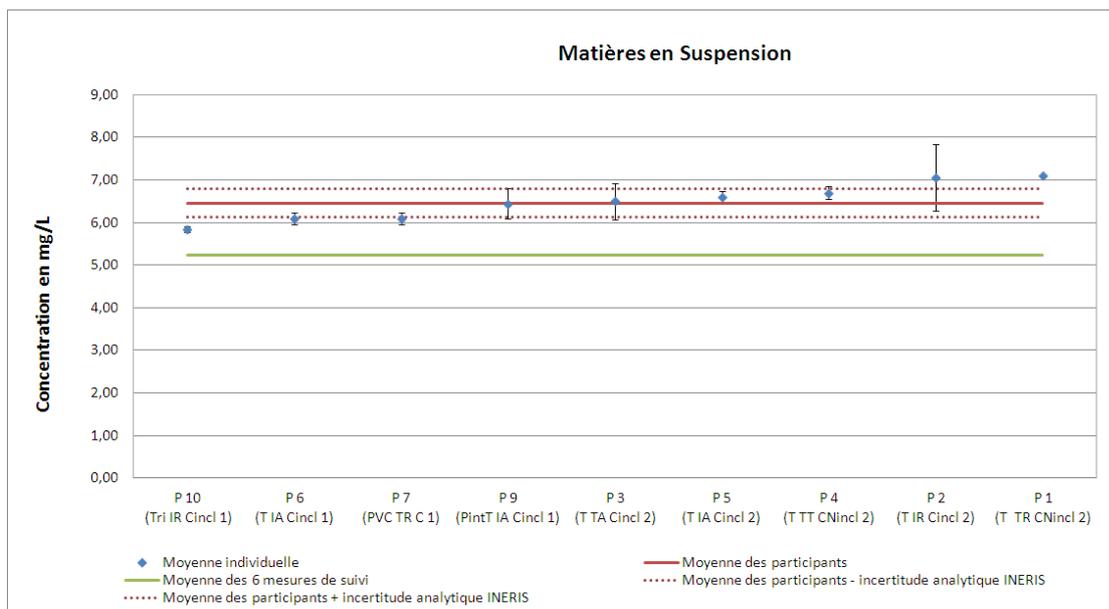


Figure 10 : Représentation graphique type des résultats de l'essai pour un paramètre

**Légende :**

- Ligne rouge : moyenne des 18 mesures des prélèvements sans traitement statistique (données brutes)
- Ligne verte : moyenne des 6 mesures de suivi réalisées par l'INERIS.
- Lignes en pointillés : correspond à la moyenne des préleveurs  $\pm$  variabilité analytique INERIS ( $k=2$ ) ;
- Losanges bleus : pour chaque participant, il s'agit de la moyenne des résultats obtenus pour les deux analyses réalisées sur le même prélèvement.
- Les barres d'erreur associées à chaque point caractérisent l'écart-type observé sur les deux analyses issues du même prélèvement réalisé par chaque participant (répétabilité de la confection de l'échantillon destiné au laboratoire).

Sur les graphiques, au niveau de l'axe des abscisses, est présenté « une codification méthode » (Ex : T IT CIncl 1 Figure 11).

Cette codification est indiquée pour chaque participant. Cette codification associe les informations : nature des matériaux (tuyaux, mobile), type de matériau (mobile radial, axial), méthode de confection de l'échantillon moyen (homogénéisation) et problème rencontré durant l'essai (oui, non).

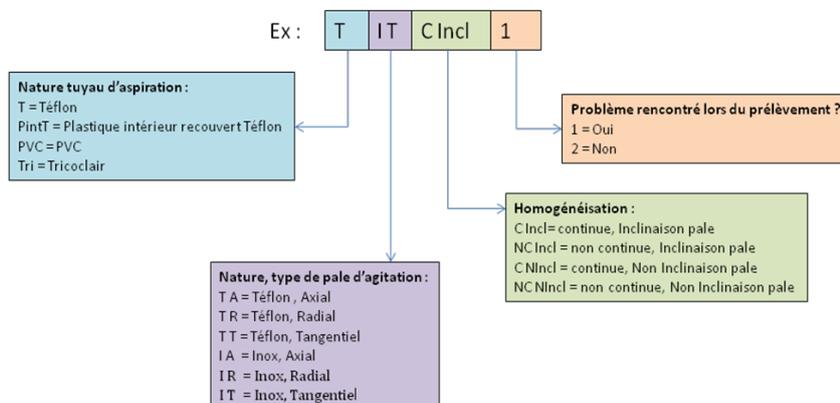


Figure 11 : Signification de la « codification méthode »

Pour plus d'information concernant les matériels et les méthodes de prélèvement mises en œuvre, le détail des informations recueillies sur le terrain est présenté en annexe 10.

#### 7.4 EXPLOITATION STATISTIQUE

L'exploitation statistique a été effectuée à l'aide du logiciel Analyse statistique version 3.2 développé à l'INERIS pour le traitement statistique des comparaisons interlaboratoires analytiques.

Le traitement statistique et l'interprétation des données ont été réalisés selon la norme NF ISO 5725-5<sup>27</sup> (annexe 11). La méthode NF ISO 5725-5 ou analyse robuste a l'avantage de calculer la valeur assignée et d'autres paramètres statistiques à partir de la totalité des données y compris celles qui pourraient être jugées comme suspectes par un avis d'expert ou par un test de valeur aberrante : le traitement des données appliqué minimise le poids des valeurs suspectes c'est à dire des valeurs « extrêmes », pour que ces dernières n'impactent pas de façon significative la moyenne. Ainsi, les calculs de la moyenne robuste et des écarts types ne sont pas affectés par le jugement de l'analyste des données. Les résultats des participants sont traités en toute impartialité et transparence.

Les traitements présentés pour chaque paramètre sont :

- Une évaluation de la variabilité globale des résultats bruts synthétisée dans l'annexe 12. Elle correspond à la première partie du tableau et présente les résultats bruts sans traitement statistique, l'écart type de répétabilité  $S_r$  et l'écart type de reproductibilité  $S_R$  ont été calculés en s'appuyant sur la norme NF ISO 5725-2<sup>28</sup>.
- Une évaluation de la variabilité globale des résultats selon le référentiel NF ISO 5725-5 (analyse robuste) synthétisée dans l'annexe 12. Elle correspond à la seconde partie du tableau et présente les résultats après traitement statistique selon la norme NF ISO 5725-5. Ce sont ces données qui seront utilisées pour estimer la variabilité liée aux opérations de prélèvement.

Le terme variabilité globale englobe l'opération de prélèvement, le transport ainsi que l'analyse des échantillons. Les échantillons ont été acheminés et analysés par un unique laboratoire, INERIS. Les méthodes utilisées dans le cadre de cet essai national sur site s'appuient sur des méthodes normalisées.

- Une mise en évidence des valeurs aberrantes par les tests de Cochran (dispersion) et de Grubbs (justesse) : Quand il a été possible, un rapprochement entre les valeurs aberrantes et les observations réalisées par les membres du groupe de prélèvements sur le terrain a été réalisé.
- Une estimation de la variabilité liée aux opérations de prélèvements, par comparaison entre la variabilité globale obtenue par l'approche NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique déterminée le jour de l'essai ( $k=2$ ) pour chaque paramètre. Elle a été obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$ . L'annexe 13 regroupe l'estimation des variabilités liée à l'échantillonnage pour l'ensemble des paramètres étudiés.

Les résultats estimés de la variabilité des opérations de prélèvement sont présentés sous forme d'un tableau dont un exemple type est donné Tableau 8.

---

<sup>27</sup> NF ISO 5725-5 : Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesure –Partie 5 : Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée

<sup>28</sup> ISO 5725-2 : Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesures – méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.

Tableau 8 : Tableau type de présentation de l'estimation de la variabilité des opérations de prélèvements par paramètre

Paramètre	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Zinc	25,12%	12,70%	21,47%	74,44%

Par « estimation de la variabilité liée aux opérations de prélèvements », on sous-entend la variabilité liée à l'action de prélèvement.

Toutes ces notions et informations sont détaillées dans l'annexe 11.

#### **Avertissement**

**Les statistiques calculées ne sont représentatives que de cet essai (site, participants présents). Elles n'ont pas vocation à être généralisées à d'autres contextes. Elles ont l'avantage d'estimer l'impact des opérations d'échantillonnage en eau de rejet dans cette situation bien précise (données rares jusqu'à présent). Compte tenu du nombre limité de répétitions sur le prélèvement et du nombre limité de participants, les calculs statistiques calculés sont à interpréter avec prudence. Seules les grandes tendances sont à considérer (prépondérance de l'analyse, prépondérance de l'effet prélèvement).**

## **8 RÉSULTATS DES PARAMÈTRES DE CARACTÉRISATION DU REJET**

### **8.1 PARAMÈTRES**

Les paramètres de caractérisation recherchés dans le cadre de cet essai sont les paramètres de suivi habituel d'une station de traitement des eaux usées, à savoir l'apport en matières organiques (COT), les formes minérales de l'azote ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ), les matières en suspension (MES) et le phosphore (P). Ces paramètres sont suivis afin de vérifier la représentativité de l'activité de l'établissement le jour de la mesure.

#### **8.1.1 Méthodes d'analyse**

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires de l'INERIS à réception dès le 2 février 2012. Les normes mises en œuvre étaient :

- La norme NF EN 1484<sup>29</sup> pour le COT. La technique mise en œuvre est la méthode par oxydation thermique (COTmètre SHIMADZU).
- La norme NF EN ISO 14911<sup>30</sup> pour l'azote ammoniacal. La technique mise en œuvre est une distillation suivie d'une chromatographie ionique (Chaîne DIONEX DX120).
- La norme NF EN ISO 10304<sup>31</sup> pour les nitrates. La technique mise en œuvre est la chromatographie ionique (Chaîne METROHM 850).
- La norme NF EN 26777<sup>32</sup> pour les nitrites. La technique mise en œuvre est la colorimétrie par diazotation (spectrophomètre THERMO).
- La norme NF EN 872<sup>33</sup> pour les matières en suspension. La technique mise en œuvre est la méthode par filtration sur filtre.
- La norme NF EN 11885<sup>34</sup> pour le phosphore. La technique mise en œuvre est la méthode par minéralisation suivie d'une détection par ICP/OES.

Les échantillons ont été analysés dans un ordre aléatoire incluant les échantillons des participants et les échantillons de suivi de site. Des solutions de contrôle de la séquence analytique ont été ajoutées.

Le Tableau 9 présente les limites de quantification et les variabilités analytiques obtenues le jour de l'analyse pour chacun des paramètres étudiés au niveau de concentration de l'essai. Les variabilités analytiques ont été estimées en répétant tout le processus analytique 10 fois sur un même échantillon.

---

<sup>29</sup> NF EN 872 - Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre

<sup>30</sup> NF EN ISO 14911 - Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie ionique, des ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  dissous - Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires

<sup>31</sup> NF EN ISO 10304 - Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide

<sup>32</sup> NF EN 26777 - Qualité de l'eau - Dosage des nitrites - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire

<sup>33</sup> NF EN 872 - Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre

<sup>34</sup> Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

Tableau 9 : Caractéristiques de la méthode d'analyse

Paramètres de caractérisation	LQ	Variabilité analytique (k=2)
COT	2 mg/L	6,7%
Azote Ammoniacal	0,02 mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	7,4%
Nitrates	0,05 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L	0,7%
Nitrites	0.008 mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L	0,5%
MES	2 mg/l	5,2%
Phosphore	100 µg/l	7,6%

## 8.2 LE CARBONE ORGANIQUE TOTAL

Cet élément est régulièrement recherché dans les rejets industriels ou urbains lorsque les rejets sont chargés en chlorures. Cette mesure est mise en œuvre à la place de la demande chimique en oxygène.

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de 4,29 mg.L<sup>-1</sup> (Figure 12). L'écart type des moyennes est de 0,13 mg.L<sup>-1</sup> (CV<sub>R</sub> : 3,0%).

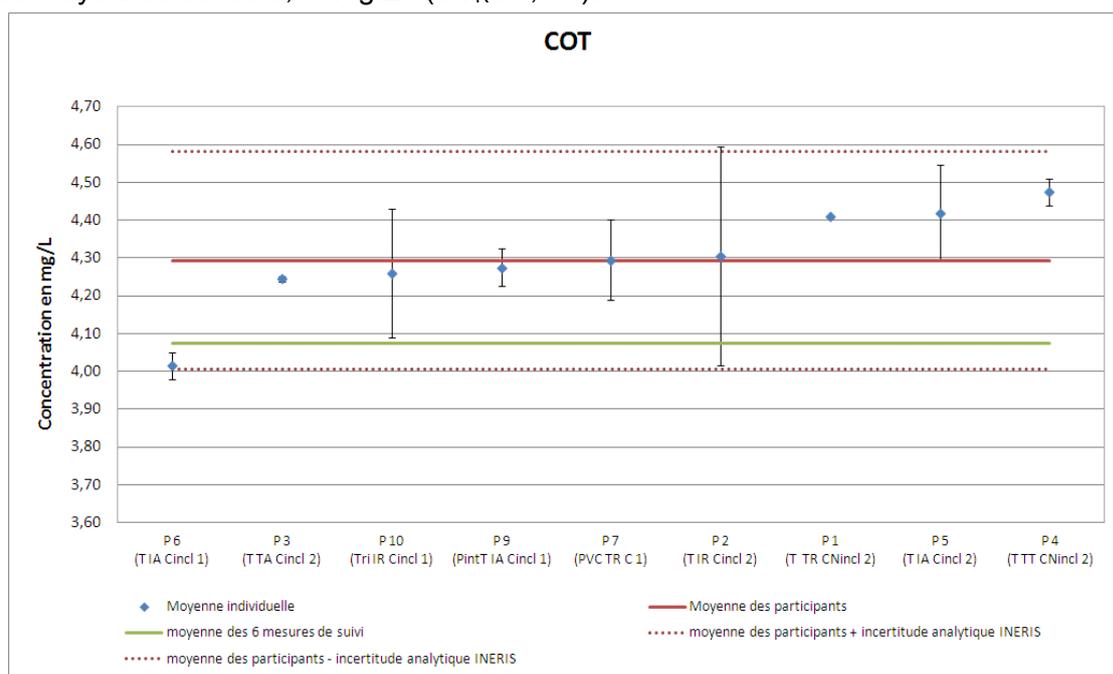


Figure 12 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre COT

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de 4,07 mg.L<sup>-1</sup> (CV<sub>R</sub> : 2,7%). Le rejet sur la durée étudiée était relativement stable. (Figure 13).

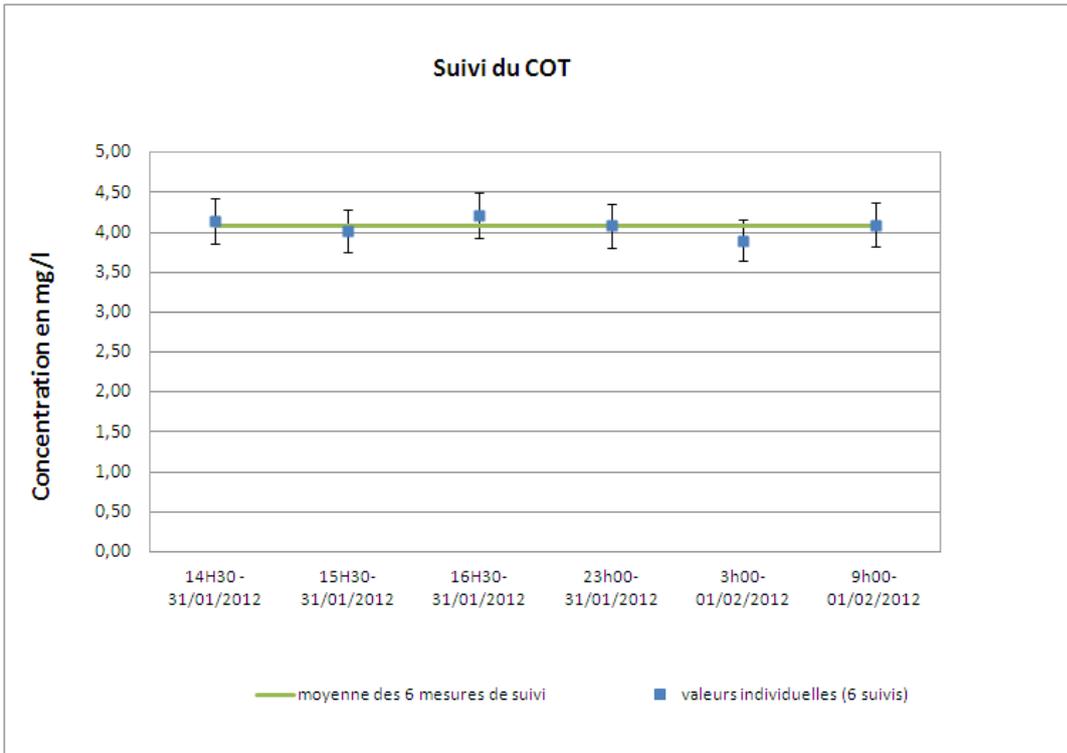


Figure 13 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – COT

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une différence entre les résultats issus du suivi et les résultats des préleveurs. Les résultats du suivi sont inférieurs de 0,09 à 0,39 mg.L<sup>-1</sup> à la moyenne des résultats des préleveurs. Ceci s'explique par le fait que les prélèvements du suivi sont réalisés par échantillonnage ponctuel (6 mesures), et peuvent éventuellement passer à côté d'épisodes de pointes de polluants.
- Les valeurs des participants restent dans le domaine de la variabilité analytique du laboratoire.
- Aucun effet significatif lié aux diverses pratiques d'échantillonnage n'est identifié par les tests de Cochran (dispersion) et de Grubbs (justesse).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique (k=2) pour le carbone organique total permettent la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 10).

Tableau 10 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour le carbone organique total

Paramètre de caractérisation	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
COT	6,66%	6,66%	/	/

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

Dans le cadre de cet essai et pour cet élément, la variabilité globale observée (échantillonnage + analyse) est d'environ 6%. Cette variabilité est relativement faible au regard des valeurs mesurées (2 fois la limite de quantification).

La variabilité globale des résultats est majoritairement liée à l'analyse. La part relative à l'effet « échantillonnage » est négligeable devant la variabilité analytique. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants n'ont pas influencé de façon significative les résultats.

Toutefois, il est rappelé que la mesure du COT est très sensible. Toute trace de matière organique sur le matériel de prélèvement (flacon, bouchon, etc.) est quantifiée. Il ne faut en aucun cas toucher l'échantillon, l'intérieur du flacon collecteur ou du flacon (dont bouchon) destiné à l'analyse avec les doigts (possibilité de contaminer l'échantillon). Même si ceci n'a pu être mis en évidence dans cet essai, un biais pourrait se produire surtout à ces niveaux de concentrations.

### 8.3 L'AZOTE AMMONIACAL

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de 0,419 mg.L<sup>-1</sup> (Figure 14). L'écart type des moyennes est de 0,034 mg.L<sup>-1</sup> (CV<sub>R</sub> : 8,11%).

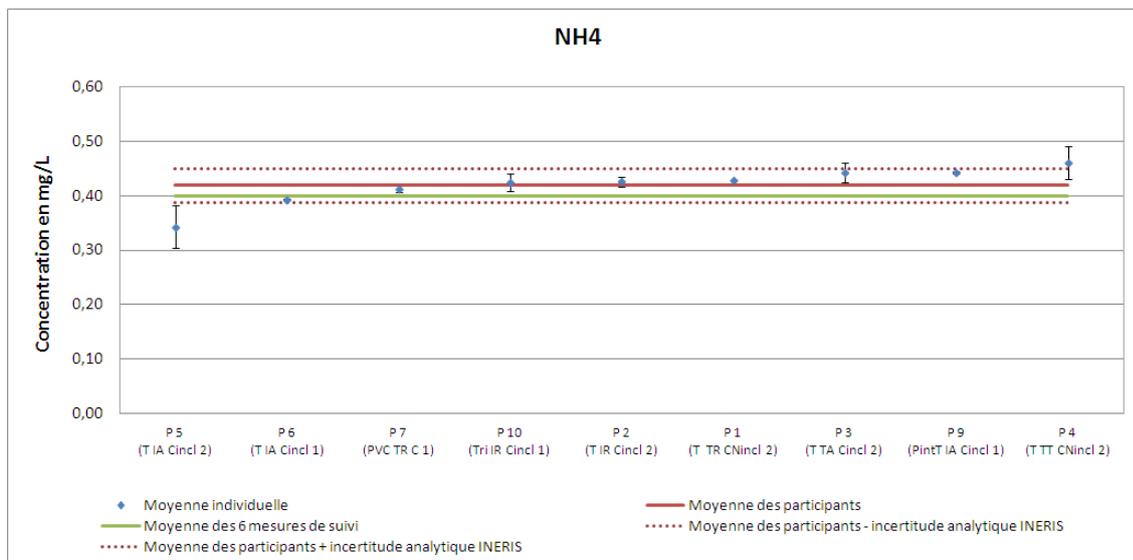


Figure 14 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre NH4

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de 0,400 mg.L<sup>-1</sup> (CV<sub>R</sub> : 21,2%). Le suivi a mis en évidence une évolution des concentrations en NH4 entre la journée du 31/01/2012 et la nuit du 1/02/2012 (teneur est 0,20 mg/l plus élevée que l'après midi) (Figure 15).

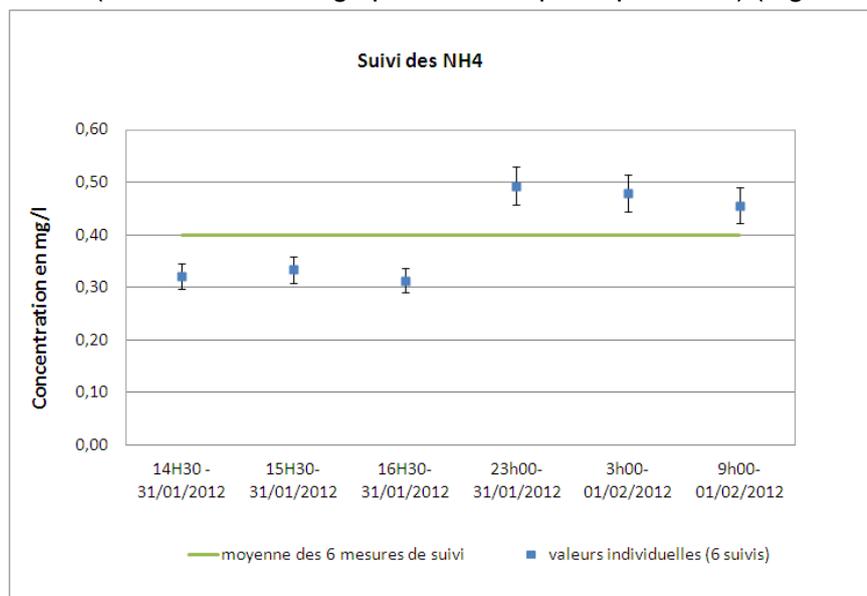


Figure 15 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur - NH4

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une bonne corrélation entre les résultats issus du suivi et ceux issus des participants.
- Les valeurs mesurées par les participants sont très voisines et sont comprises entre les limites de la variabilité analytique (hormis le P5).
- Aucun effet significatif lié aux diverses pratiques d'échantillonnage n'est identifié par les tests de Cochran (dispersion) et de Grubbs (justesse).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour l'azote ammoniacal permettent la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 11).

Tableau 11 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour l'azote ammoniacal

Paramètre de caractérisation	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Azote Ammoniacal	14,24%	7,40%	12,17%	73,00%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale observée (échantillonnage + analyse) sur l'ensemble des résultats est relativement faible (15%).

Les dispersions interlaboratoires (CVR, k=2) observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques réalisées sur ce même paramètre, sur ce même type de matrice et à des niveaux de concentrations supérieurs (de l'ordre de 1 et 2 mg/l) oscillent entre 20 et 30%.

Ces observations mettent en évidence que ce paramètre est relativement bien maîtrisé par les participants même si la part relative à l'effet « échantillonnage » est identifiée importante par l'exploitation statistique (73%) devant la variabilité analytique. En d'autres termes, à ces niveaux de concentrations et dans le cadre de cet essai, il est difficile de statuer sur l'impact réel des opérations de prélèvements sur le résultat.

## 8.4 LES NITRATES

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de 4,044 mg.L<sup>-1</sup> (Figure 16). L'écart type des moyennes est de 0,231 mg.L<sup>-1</sup> (CV<sub>R</sub> : 5,7%).

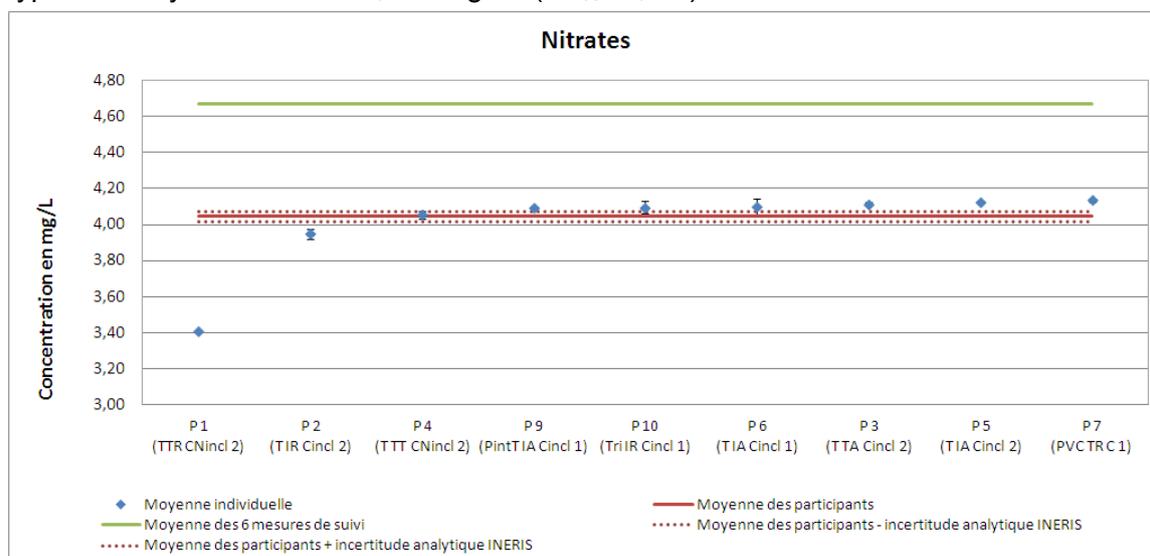


Figure 16 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre Nitrates

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de 4,672 mg.L<sup>-1</sup> (CV<sub>R</sub> : 29,2%). Le même phénomène que pour l'azote ammoniacal est observé pour les nitrates. Les teneurs durant la nuit du 1/02/2012 étaient plus élevées que celle de la journée (différence de 2 mg/l) (Figure 17).

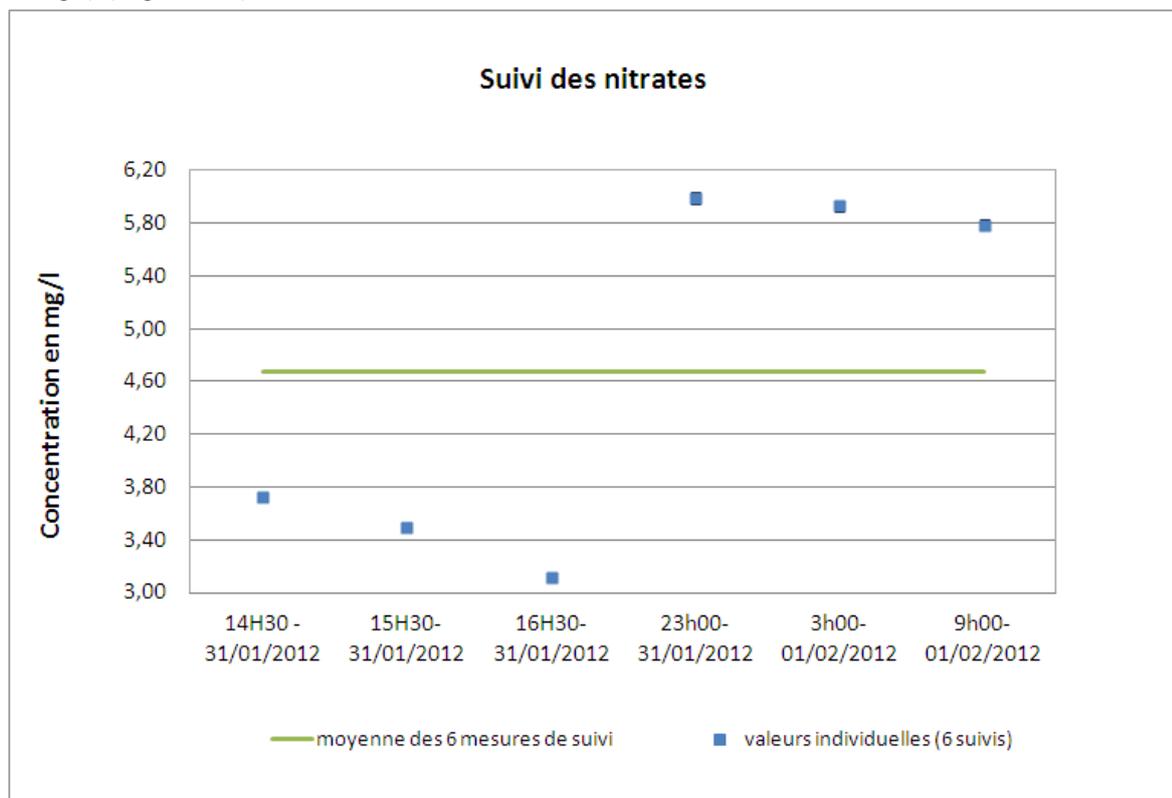


Figure 17 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – Nitrates

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- Les valeurs quelque soit les participants sont relativement voisines (très faible dispersion observée pour ce paramètre).
- Les valeurs obtenues par le préleveur P1 sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Les valeurs obtenues par le préleveur P2 sont considérées douteuses par le Test de Grubbs. Une des hypothèses émise pour le participant P1 est le fait, que l'échantillonnage réalisé sur la période étudiée n'a pas correctement fonctionné (batterie déchargée). Le participant P1 a récupéré environ 6 litres de rejet contre 13 litres pour les autres participants. Au regard des valeurs observées durant le suivi réalisé par l'INERIS, la concentration obtenue par le participant P1 (3,41 mg/l) est en accord avec la concentration retrouvée le 31/01/2012 (3,44 mg/l).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour les nitrates permettent la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 12).

Tableau 12 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour les nitrates

Paramètre de caractérisation	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Nitrates	4,07%	0,70%	4,01%	97,04%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale observée sur l'ensemble des résultats est relativement faible (4%). C'est la part relative à l'effet « échantillonnage » qui prédomine (97%) devant la variabilité analytique. Ce constat avait déjà été mis en évidence lors de l'essai collaboratif en plan d'eau.

Toutefois, au regard de la très faible variabilité globale (analyse + prélèvements), ce paramètre semble bien maîtrisé lors des opérations de prélèvements.

Il faut rappeler que les prélèvements devaient être réalisés selon des consignes imposées par l'organisateur (flacons remplis à ras bord, absence de vortex durant l'homogénéisation, etc). En appliquant ces consignes, les résultats montrent que la variabilité globale pour les nitrates peut être très faible.

## 8.5 LES NITRITES

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de 0,137 mg.L-1 (Figure 18). L'écart type des moyennes est de 0,005 mg.L-1 (CVR : 3,56%).

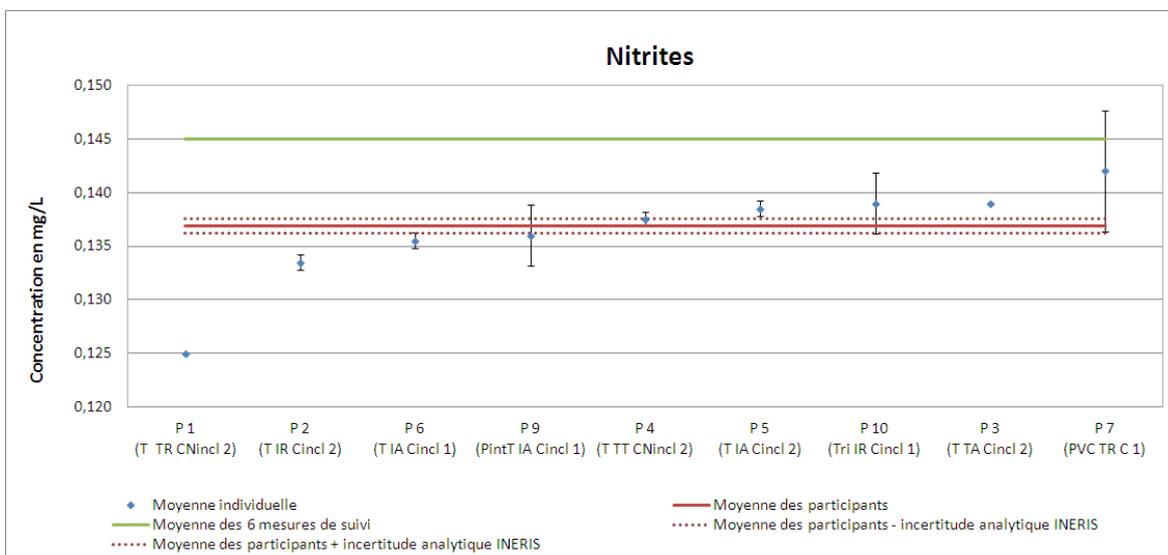


Figure 18 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre Nitrites

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de 0,145 mg.L-1 (CVR : 19,1%). Comme pour les autres formes azotées, on observe une différence entre les mesures réalisées en journée et celles réalisées la nuit (différence de 0,04 mg/L) (Figure 19).

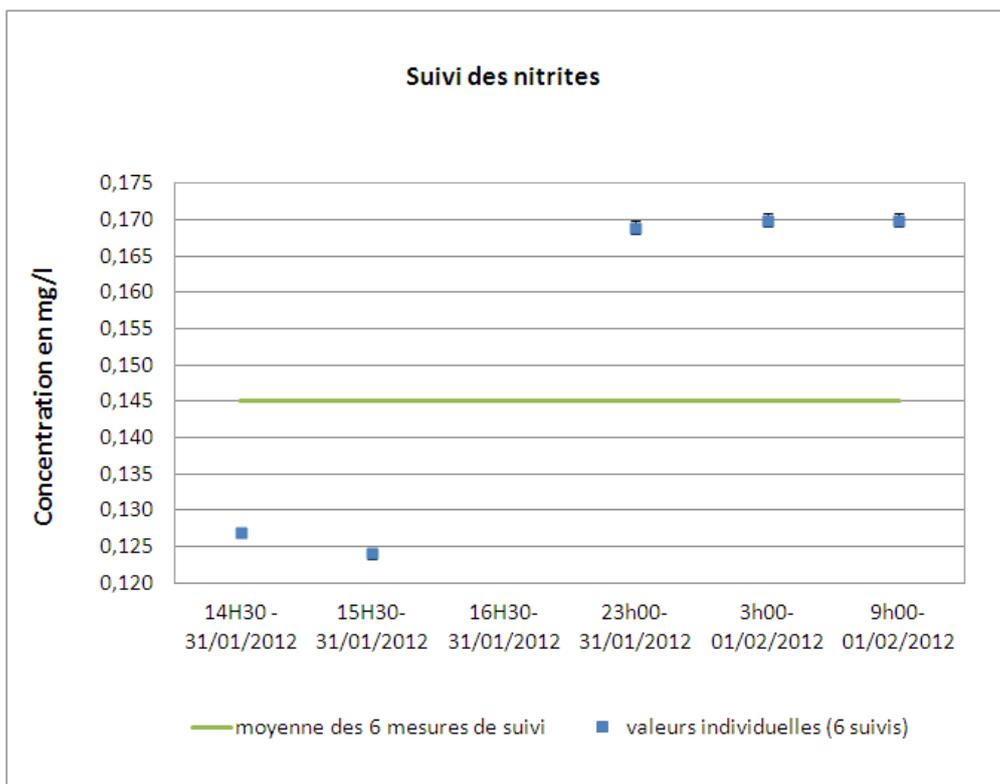


Figure 19 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – Nitrites

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- Les valeurs quelque soit les participants sont relativement voisines (faible dispersion observée pour ce paramètre).
- Aucun effet significatif lié aux diverses pratiques d'échantillonnage n'est identifié par les tests de Cochran (dispersion) et de Grubbs (justesse).
- Comme pour les nitrates, le participant P1 présente des résultats plus faibles que les autres participants. Ceci peut être dû au dysfonctionnement de la batterie de l'échantillonneur. Une fois de plus, la concentration obtenue par le participant P1 (0,125 mg/l) est en accord avec la concentration retrouvée le 31/01/2012 (0,120 mg/l).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour les nitrites permettent la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage. Le détail de l'obtention de la variabilité analytique pour les nitrites est précisé dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour les nitrites

Paramètre de caractérisation	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part incertitude échantillonnage en %
Nitrites	4,55%	0,50%	4,52%	98,79%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale observée sur l'ensemble des résultats est très faible (4,55%) au regard des dispersions interlaboratoires observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques réalisées sur ce même paramètre, sur ce même type de matrice et à des niveaux de concentrations entre 0,08 et 1,48 mg/l, qui oscillent entre 50 et 100%.

L'exploitation statistique met en évidence que la part relative à l'effet « échantillonnage » est très importante (99%) devant la variabilité analytique. Ce constat avait déjà été mis en évidence lors de l'essai collaboratif en plan d'eau. Elle était quasi-totale pour le prélèvement de fond (98,5%).

Toutefois, au regard de la très faible variabilité globale (analyse + prélèvements), les opérations de prélèvements semblent bien maîtrisées.

Il faut rappeler que les nitrites sont peu stables, ils peuvent évoluer vers les autres formes azotées selon les conditions d'oxygénation mises en œuvre durant les étapes d'échantillonnage et de flaconnage. Pour limiter ces phénomènes, les prélèvements durant l'essai devaient être réalisés selon des consignes imposées par l'organisateur, à savoir :

- l'étape d'homogénéisation devait être conduite en évitant tout barbotage,
- la distribution de l'échantillon dans le flacon destiné à l'analyse devait être réalisée en évitant tout bullage. Pour cela, il était conseillé de remplir les flacons en faisant couler l'échantillon le long de la paroi des flacons.
- le remplissage du flacon destiné à l'analyse devait être rempli à ras bord.

En appliquant ces consignes, les résultats montrent que la variabilité globale pour les nitrites peut être très faible.

## 8.6 LES MATIÈRES EN SUSPENSION

Pour ce paramètre, le premier flacon a été confectionné juste après les flacons destinés à l'analyse des COHV, et le second flacon correspondait au dernier flacon prélevé. L'objectif était de vérifier la performance de l'homogénéisation. Toutefois, au regard des faibles concentrations en MES retrouvées dans le rejet (environ 6 mg/l), l'impact d'une mauvaise homogénéisation n'était pas facile à mettre en évidence.

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de 6,46 mg.L<sup>-1</sup> (Figure 20). L'écart type des moyennes est de 0,43 mg.L<sup>-1</sup> (CVR : 6,61%).

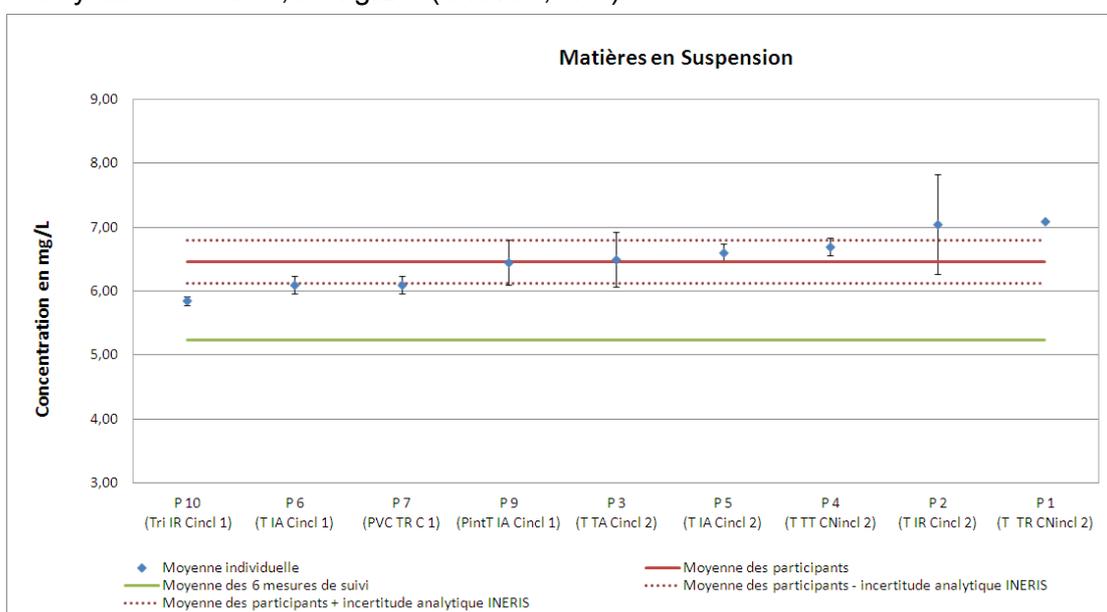


Figure 20 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre MES

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de 5,23 mg.L<sup>-1</sup> (CV<sub>R</sub> : 37,6%). Le suivi ponctuel des MES durant la période concernée varie entre 3,2 mg/l et 8,5 mg/l (Figure 21).

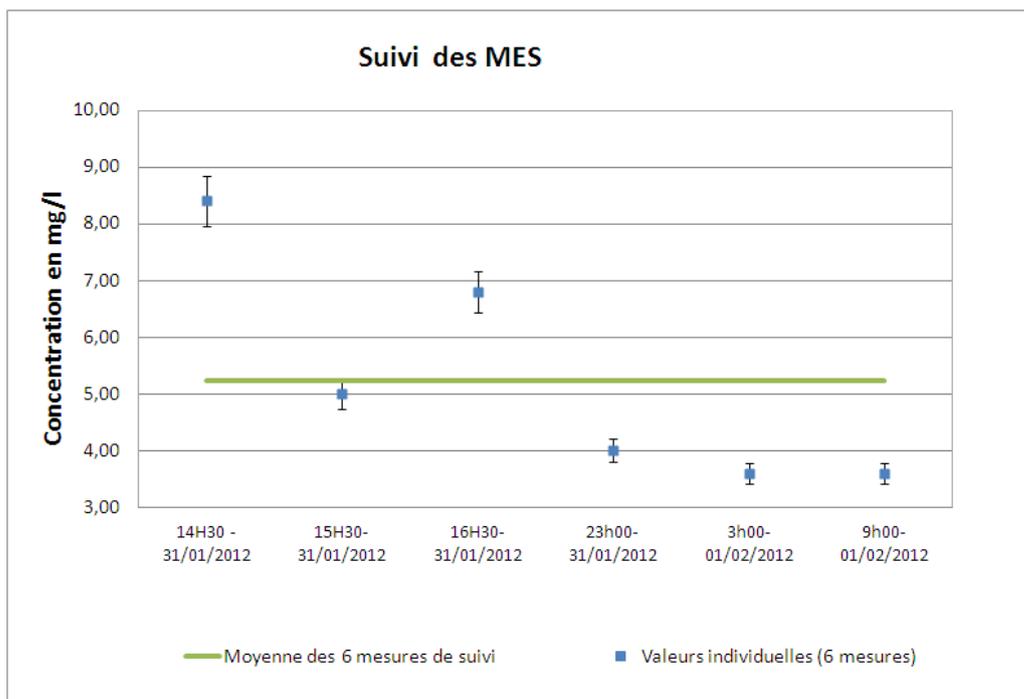


Figure 21 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – MES

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- Aucun effet significatif lié aux diverses pratiques d'échantillonnage n'est identifié par les tests de Cochran (dispersion) et de Grubbs (justesse).
- La dispersion individuelle observée oscille entre 1,21% (P10) et 11,03% (P2). Au regard de la variabilité analytique sur ce paramètre (5,2% à k=2), les participants P9, P3 et P2 présentent des résultats moins répétables que les autres participants. Toutefois, au regard des faibles teneurs en MES dans le rejet (5 mg/l), il est difficile de statuer une mauvaise homogénéisation du volume collecté par ces participants avant répartition dans les flacons.
- Néanmoins, les hypothèses émises pour ce manque de répétabilité sont liées au système d'homogénéisation (diamètre de la pale (P3), hauteur du mobile dans le flacon collecteur (P9, absence de support pour le mobile, agitation par une tierce personne), type de mobile (P2)).
- Le participant P1 ayant rencontré des difficultés lors de l'échantillonnage (batterie déchargée), présente une concentration plus élevée que l'ensemble des résultats des autres participants. Toutefois, la concentration retrouvée (7,1 mg/l) se rapproche du suivi ponctuel réalisé le 31/01/2012 (6,7 mg/l).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le carbone organique total permettent la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 14).

Tableau 14 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour les matières en suspension

Paramètre de caractérisation	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Matières en suspension	16,08%	5,20%	15,21%	89,54%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale observée sur l'ensemble des résultats est de l'ordre de 16%. Cette variabilité est relativement faible par rapport aux dispersions interlaboratoires (CVR, k=2), observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques réalisées sur ce même paramètre, sur ce même type de matrice et à des niveaux de concentrations de l'ordre de 10 mg/l, qui sont d'environ 40%.

Ces observations mettent en évidence que ce paramètre est bien maîtrisé par les participants même si la part relative à l'effet « échantillonnage » est identifiée importante par l'exploitation statistique (89,5%) devant la variabilité analytique.

En d'autres termes, à ces niveaux de concentrations et dans le cadre de cet essai, il est difficile de statuer sur l'impact réel des opérations de prélèvements sur le résultat surtout à ces niveaux de concentrations (6 mg/l).

Une des origines possible de cette variabilité liée aux opérations d'échantillonnage pourrait provenir d'une mauvaise étape d'homogénéisation du volume collecté, toutefois, au regard des concentrations en matières en suspension du rejet, il est difficile de le certifier. Néanmoins, il est recommandé de sélectionner un système d'homogénéisation ayant les spécificités définies dans le Guide Technique Opérationnel ou à défaut d'apporter la preuve que le système d'homogénéisation choisi répond aux critères de performance de la norme NF EN 872 (rendement compris entre 90% et 110% de la concentration testée).

## 8.7 LE PHOSPHORE

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de  $655,6 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 22). L'écart type des moyennes est de  $111,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R$  : 17,1%).

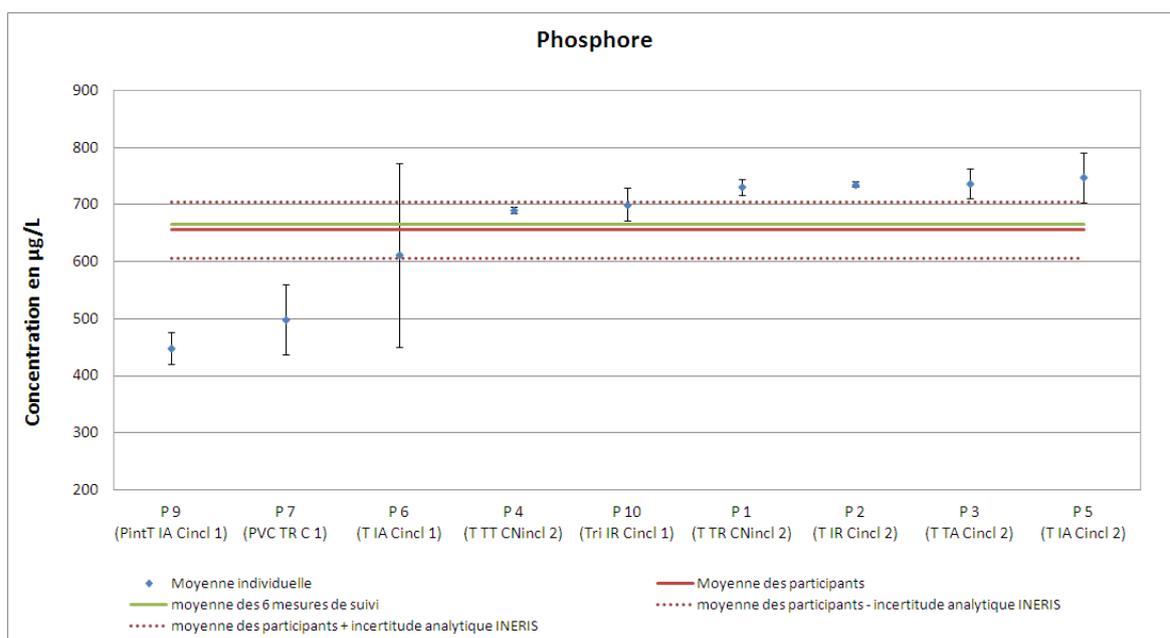


Figure 22 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le paramètre phosphore

La moyenne calculée sur les 6 suivis ponctuels est de  $666 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R$  : 44,2%). A l'inverse des constats observés sur les formes azotées, on remarque que les concentrations en phosphore réalisées en journée étaient 2 fois plus élevées que celles réalisées la nuit (Figure 23).

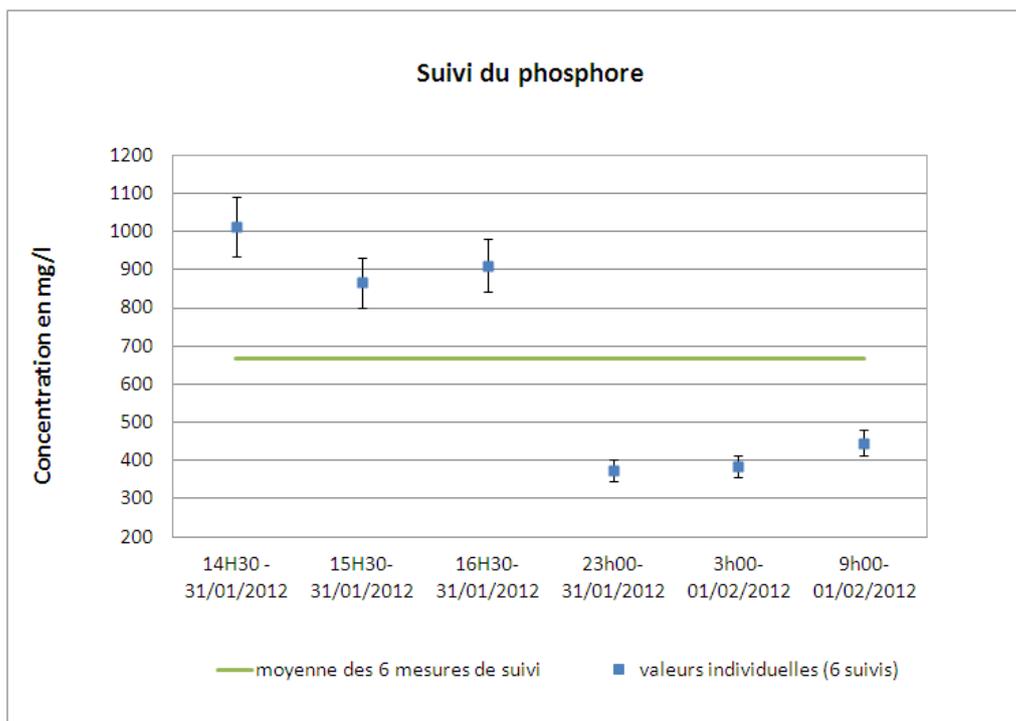


Figure 23 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – Phosphore

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une bonne corrélation entre les valeurs observées par le suivi et les valeurs obtenues par les participants (moyenne des 6 mesures de suivi quasi égale à la moyenne des 18 prélèvements).
- Les valeurs obtenues par le préleveur P6 sont considérées aberrantes par le Test de Cochran (problème de dispersion). Les valeurs obtenues par le préleveur P7 et P9 sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs. Ces difficultés sont également observées sur les métaux (fer et titane, (§ 10)), métaux se fixant préférentiellement sur les particules comme le phosphore. Une des hypothèses pouvant expliquer ce problème pourrait être l'homogénéisation partielle de l'échantillon (P7 : agitateur magnétique, P9 : absence de support pour homogénéiser).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le phosphore permettent la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 14).

Tableau 15 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour le phosphore

Paramètre de caractérisation	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Phosphore	37,02%	7,6%	36,23%	95,79%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale (échantillonnage et analyse) est de 37,02% pour le prélèvement automatique asservi au temps. Les variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques réalisées sur ce même paramètre, sur ce même type de matrice et à des niveaux de concentrations de l'ordre de 380 µg/l, sont d'environ 26%.

La variabilité globale (hors aberrant) serait certainement inférieure à ce que l'on obtient lors d'une comparaison interlaboratoires analytiques.

L'exploitation statistique met en évidence que l'impact des opérations de prélèvement est fortement majoritaire par rapport à la variabilité analytique. Plus de 95% de la variabilité globale des résultats est liée aux opérations de prélèvement / conditionnement. Ce constat avait déjà été mis en évidence lors de l'essai collaboratif en plan d'eau. La variabilité échantillonnage était quasi-totale (98,5%) par rapport à la variabilité analytique.

Toutefois, ici, l'impact des opérations de prélèvement concerne surtout les « mauvaises pratiques » mises en œuvre par quelques participants (P6, P7, P9). Une des origines possible de cette variabilité liée aux opérations d'échantillonnage pourrait provenir d'une mauvaise d'étape d'homogénéisation du volume collecté, toutefois, au regard des concentrations en matières en suspension du rejet, il est difficile de le certifier.

Néanmoins, il est recommandé de sélectionner un système d'homogénéisation ayant les spécificités définies dans le Guide Technique Opérationnel ou à défaut d'apporter la preuve que le système d'homogénéisation choisi répond aux critères de performance de la norme NF EN 872 (rendement compris entre 90% et 110% de la concentration testée).

## **8.8 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS CONCERNANT LES PARAMÈTRES DE CARACTÉRISATION**

Dans le cadre de cet essai, la variabilité globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage + analyse) est relativement faible pour les paramètres suivants : COT, nitrates et nitrites. Elle est comprise entre 4,07% et 6,56%.

La variabilité globale pour les paramètres azote ammoniacal et matières en suspension oscille entre 14,24% (ammonium) et 16,08% (MES). Ces variabilités globales sont relativement faibles au regard des dispersions observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques sur ces paramètres aux mêmes niveaux de concentration.

L'application des recommandations du guide technique opérationnel et des consignes imposées par l'organisateur met en évidence au travers de ces résultats que les opérations de prélèvements sont bien maîtrisés pour la majorité des paramètres de caractérisation (COT, nitrates, nitrites, MES, NH<sub>4</sub>).

Par contre, pour le paramètre phosphore total, paramètre couramment recherché dans les rejets industriels ou urbains, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) est plus importante (37%) que les variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques (26%).

De même, pour le phosphore total et à ces niveaux de concentration (600 µg/l), la part relative à l'effet « échantillonnage » est plus importante que la part relative à l'analyse. Elle représente plus de 95% de la part globale de la variabilité. Toutefois, cette part semble dûe à quelques mauvaises pratiques mises en œuvre par quelques participants.



## 9 RÉSULTATS DES COMPOSÉS ORGANO-VOLATILES ET DES BTEX

### 9.1 PARAMÈTRES

Les paramètres identifiés lors des essais préliminaires étaient : le chloroforme et le toluène. A ces paramètres retrouvés ont été rajoutés les paramètres volatils figurant dans les listes demandées par la circulaire du 5 janvier 2009 (RSDE2) et celle du 29 septembre 2010 (STEU) et analysables par la même technique analytique, à savoir : benzène, éthylbenzène, xylène, hexachlorobutadiène, tétrachloroéthylène, chlorobenzène, 1,2 dichlorobenzène, 1,3 dichlorobenzène et 1,4 dichlorobenzène (§ 3.2).

Uniquement à titre informatif le Tableau 16 présente les limites de quantification réglementaires<sup>35</sup> pour les eaux résiduaires et les normes de qualité environnementales pour les eaux de surface<sup>36</sup>.

Tableau 16 : NQE COV

Famille	Substances	LQ réglementaire en µg/L	NQE moyenne annuelle en µg/L
BTEX	Benzène	1	/
	Ethylbenzène*	1	100
	Toluène*	1	54
	Méta + Para Xylène*	2	1
	Ortho Xylène*		
Chlorobenzènes	Chlorobenzène	1	/
	1,2 dichlorobenzène	1	/
	1,3 dichlorobenzène	1	/
	1,4 dichlorobenzène	1	/
Composés Organo-Volatils	Chloroforme*	1	2,5
	Hexachlorobutadiène	0,5	/
	Tétrachloroéthylène	0,5	/

---

<sup>35</sup> Avis 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- Avis du 21 janvier 2012.

<sup>36</sup> <http://www.ineris.fr/substances/fr/>

## 9.2 MÉTHODES D'ANALYSE

Lors de l'essai, l'organisateur avait imposé l'ordre de remplissage des flacons (§ 0). La mise en flacon des COHV et BTEX a été réalisée en premier lieu (2 flacons de 150 ml sertis).

Dès réception, le 2 février 2012, les échantillons ont été stabilisés par ajout de thiosulfate de sodium. Ils ont été analysés dans les laboratoires de l'INERIS dans un ordre aléatoire incluant les échantillons des participants et les échantillons de suivi de site. Des solutions de contrôle de la séquence analytique ont été ajoutées.

Le principe analytique utilisé a été le suivant : prélèvement de 100 ml d'échantillon suivi d'un stripping (espace de tête dynamique) avec piégeage sur un tube Carbotrap©302. Désorption thermique et analyse par CG/SM à l'aide d'un détecteur trappe.

Le Tableau 17 présente les limites de quantification et les variabilités analytiques obtenues le jour de l'analyse pour chacun des paramètres étudiés.

Tableau 17 : Caractéristiques de la méthode d'analyse –COV - BTEX

Famille	Substances	LQ en µg/L	Variabilité (k=2) au niveau LQ	Variabilité (k=2)	Obtenue à partir
BTEX	Benzène	0,03	60 %	17,3 %	Eau Evian dopée à 1 µg/L
	Ethylbenzène*	0,03	60 %	14,7 %	
	Toluène*	0,03	60 %	17,9 %	
	Méta + Para Xylène*	0,03	60 %	17,3 %	Eau Evian dopée à 2 µg/L
	Ortho Xylène*	0,03	60 %	18,1 %	
Chlorobenzènes	Chlorobenzène	0,03	60 %	17,9 %	Eau Evian dopée à 1 µg/L
	1,2 dichlorobenzène	0,03	60 %	19,8 %	
	1,3 dichlorobenzène	0,03	60 %	23,4 %	
	1,4 dichlorobenzène	0,03	60 %	19,4 %	
Composés Organo-Volatils	Chloroforme*	0,03	60 %	20,4 %	Eau Evian dopée à 1 µg/L
	Hexachlorobutadiène	0,03	60 %	13,0 %	
	Tétrachloroéthylène	0,03	60 %	14,5 %	

\* Substances retrouvées dans le rejet par les participants au cours de l'essai.

### 9.3 LE TOLUÈNE

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de 0,095 mg.L-1 (Figure 24). L'écart type des moyennes est de 0,055 mg.L-1 (CVR : 57,4%).

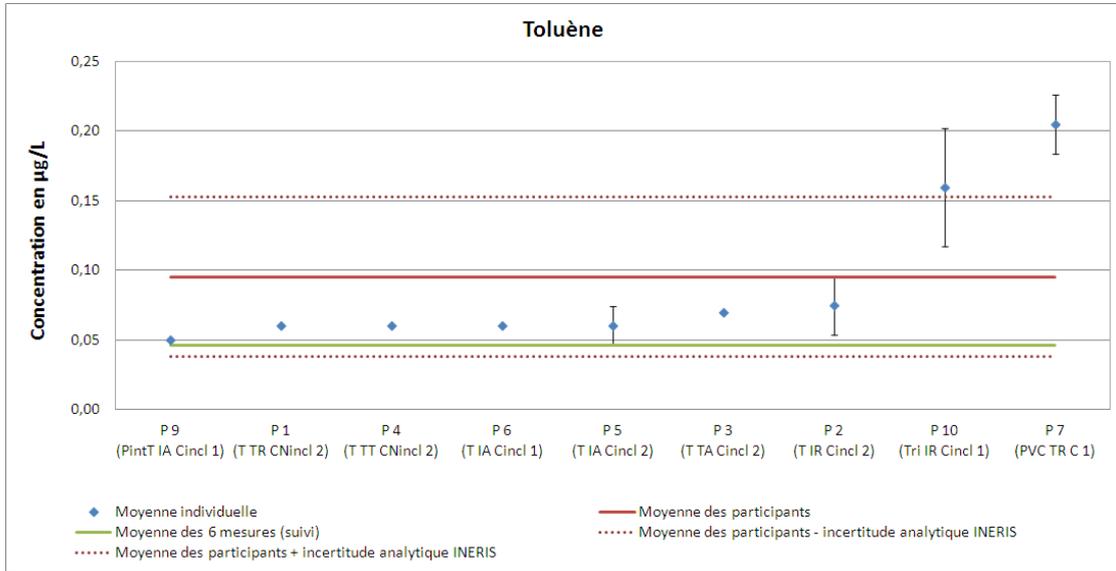


Figure 24 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le toluène

La moyenne calculée sur les 6 suivis ponctuels est de 0,046 mg.L-1 (CVR : 11,9%). Le suivi réalisé à 23h00, montre que la concentration en toluène était inférieure à la limite de quantification. Les teneurs retrouvées dans le suivi étaient relativement stables sur la période étudiée et proches de la limite de quantification (0,03 µg/l) (Figure 25).

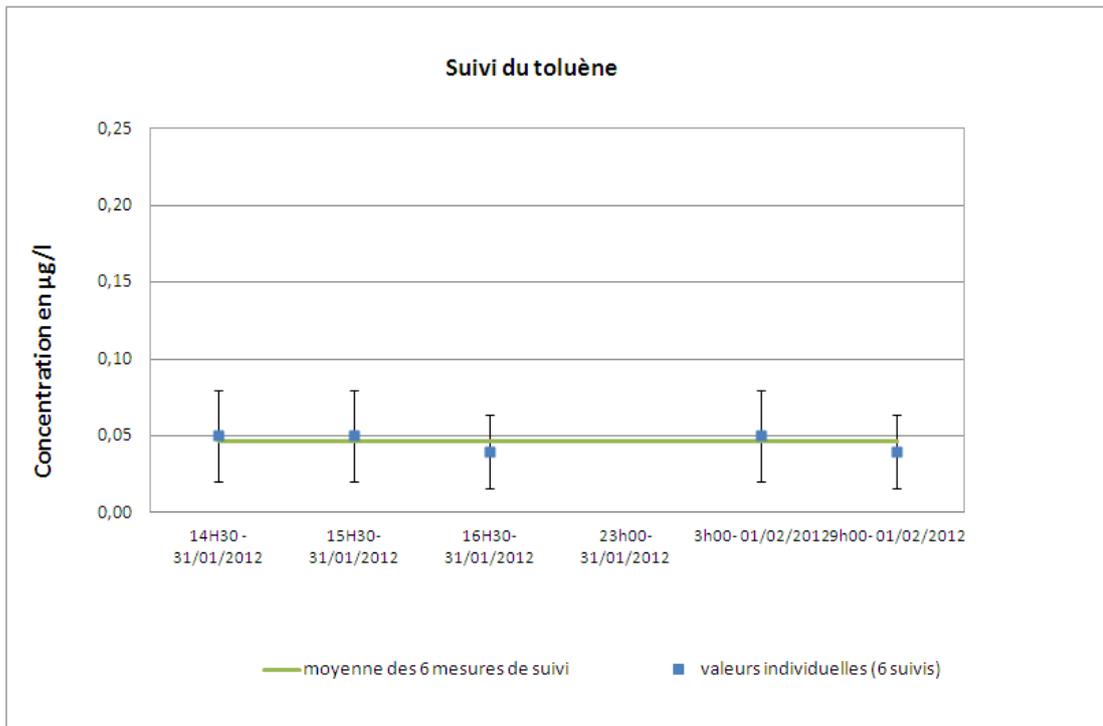


Figure 25 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – Toluène

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une différence entre les résultats issus du suivi et les résultats des préleveurs. Les résultats des préleveurs sont supérieurs (2 fois plus élevés) en moyenne que la moyenne observée durant le suivi ponctuel. Ceci peut s'expliquer par la non prise en compte d'épisodes de pointes (toluène) lors des prélèvements ponctuels et/ou les valeurs extrêmes obtenues par les participants P7 et P10.
- L'ensemble des données (hormis P7, P10) est peu dispersé et reste dans le domaine de la variabilité analytique du laboratoire. La variabilité analytique appliquée ici est de 60% du fait que les valeurs quantifiées sont très voisines de la limite de quantification (LQ = 0,03 µg/l).
- Les valeurs obtenues par les préleveurs P10 et P7 sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Ces deux participants quantifient des concentrations de l'ordre de 3 à 4 fois supérieures par rapport au suivi et aux autres participants. Ils sont les seuls à avoir mis en œuvre des tuyaux d'aspiration différents des autres participants. Le participant P10 a utilisé un tuyau d'aspiration en tricoclair (PVC sans phtalates), et le participant P7 un tuyau d'aspiration en PVC neuf (juste rincé à l'eau ultrapure). Or ces plastiques (polychlorure de vinyle (PVC)) peuvent contenir des composants susceptibles d'émettre des COV ou peuvent avoir été contaminés (stockage près d'un réservoir d'essence, ou contamination lors d'un précédent échantillonnage).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le toluène permettent la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 18).

Pour le toluène, compte tenu des faibles niveaux de concentrations observées lors de l'essai (0,03 µg/l), la variabilité analytique est très élevée (60%) ainsi afin de se situer autour des niveaux plus représentatifs des niveaux mesurés dans les rejets, la variabilité analytique a également été calculée pour une concentration de 1 µg/l.

Tableau 18 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour le toluène

Paramètre	Variabilité Globale (k=2)	variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Toluène	66,06%	17,90% (à 1 µg/l)	63,59%	92,66%
Toluène	66,06%	60,00% (à 0,03 µg/L)	27,65%	17,51%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale (échantillonnage et analyse) est de 66,06% pour le prélèvement automatique asservi au temps. Les variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques réalisées sur ce même paramètre, sur ce même type de matrice et à des niveaux de concentrations de l'ordre de 14 µg/l (soit environ 250 fois plus élevés), sont d'environ 30% à 40%. Ce constat met en évidence que les résultats obtenus lors de cet essai sur site sont remarquables pour ce polluant volatil.

De plus, si l'on considère la variabilité analytique obtenue lors de l'essai voisine de 60% du fait des résultats proches de la limite de quantification, l'impact des opérations de prélèvement n'est pas majoritaire par rapport à la variabilité analytique.

Toutefois quelques pratiques observées durant les essais ont mis en évidence des risques potentiels de contamination de l'échantillon en toluène et peuvent être à l'origine des mauvais résultats obtenus par les participants P10 et P7.

Pour rappel, la principale source de toluène dans l'environnement provient de l'essence. Il est émis soit directement lors de la vaporisation des essences (station essence, transport et stockage des carburants...), soit dans les gaz d'échappements des véhicules à essences (imbrûlés, volatilisation...). Les autres émissions de toluène peuvent provenir également des rejets de production et des rejets d'incinération.

Durant l'essai, les sources possibles de contamination de l'échantillon qui ont pu être identifiées étaient :

- le stockage du matériel près d'une source d'essence (bidon d'essence dans voiture, groupe électrogène), le toluène étant un composant du pétrole,
- la fumée de tabac qui peut également être une source de BTEX. Il a été observé durant la période que certaines personnes ont fumé leur cigarette puis ont repris leur manipulation. Le tabac est également une source connue de COV,
- la nature du tuyau d'aspiration (matériau non inerte).

## 9.4 LE CHLOROFORME

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de  $0,075 \mu\text{g.L}^{-1}$  (**Figure 26**). L'écart type des moyennes était de  $0,027 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $CV_R : 36,2\%$ ).

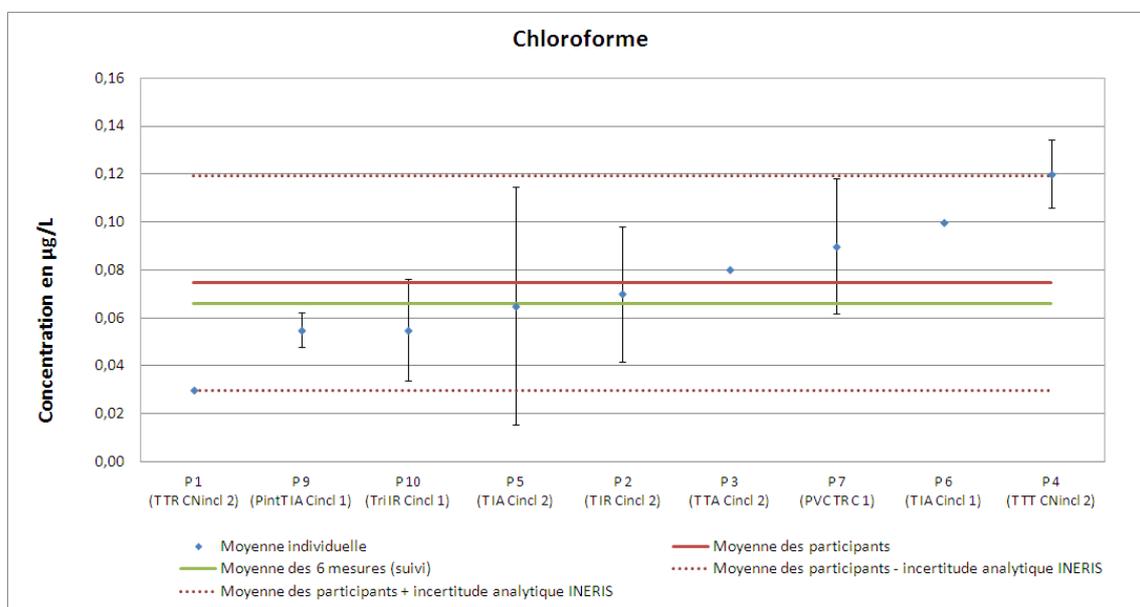


Figure 26 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le chloroforme

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de  $0,066 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $CV_R : 27,5\%$ ). Le suivi ponctuel réalisé à 15h30, montre que la concentration en chloroforme était inférieure à la limite de quantification. Les teneurs retrouvées dans le suivi fluctuaient au cours de la période étudiée de  $<0,03 \mu\text{g/l}$  à  $0,09 \mu\text{g/l}$  (Figure 27).

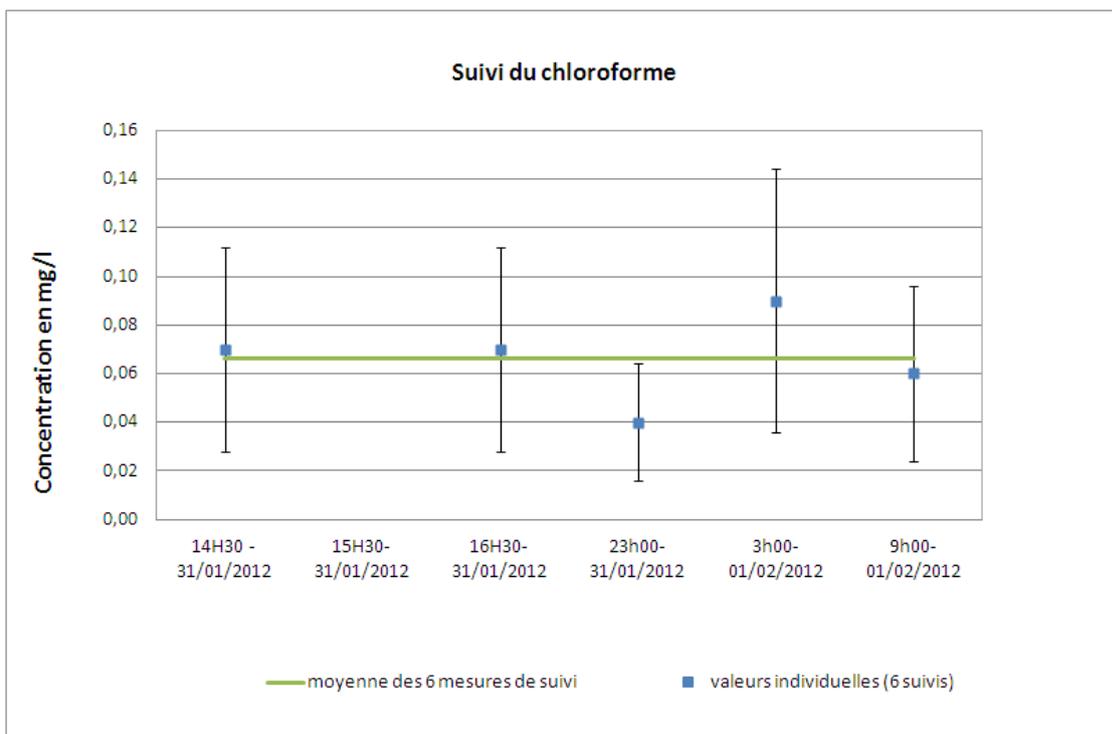


Figure 27 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – Chloroforme

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une bonne cohérence entre les résultats issus du suivi et les résultats des préleveurs.
- L'ensemble des données des préleveurs reste dans le domaine de l'incertitude analytique du laboratoire. La variabilité analytique calculée pour cet essai est de 60% du fait que les valeurs quantifiées sont très voisines de la limite de quantification (LQ = 0,03 µg/l).
- Aucun effet significatif lié aux diverses pratiques d'échantillonnage n'est identifié par les tests de Cochran (dispersion) et de Grubbs (justesse) car l'ensemble des participants présentent des résultats dispersés d'un échantillon à un autre. Cette dispersion oscille de 11,8 % pour le P4 et 76,2% pour le P5.
- Pour les participants P1, P3 et P6, il n'a été quantifié du chloroforme que dans un seul de leurs flacons. Pour rappel, le participant P1 a rencontré un dysfonctionnement de la batterie de son échantillonneur (volume collecté 6 litres au lieu des 13 litres attendus).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le chloroforme permettent la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 19).

Pour le chloroforme, compte tenu des faibles niveaux de concentrations observées lors de l'essai (0,03 µg/l), la variabilité analytique est très élevée (60%), ainsi afin de se situer autour des niveaux plus représentatifs des niveaux mesurés dans les rejets, la variabilité analytique a également été calculée pour une concentration de 1 µg/l.

Tableau 19 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le chloroforme

Paramètre de caractérisation	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Chloroforme	90,26%	20,40% (à 1 µg/L)	87,92%	94,89%
Chloroforme	90,26%	60,00% (à 0,03µg/L)	67,43%	55,81%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est importante (90,26%) pour le prélèvement automatique asservi au temps. Toutefois, il faut se rendre à l'évidence, les concentrations retrouvées dans le rejet sont très faibles et voisines des limites de quantification. Les variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques réalisées sur ce même paramètre, sur ce même type de matrice et à des niveaux de concentrations de l'ordre de 30 µg/l (soit environ 1000 fois plus élevés), sont d'environ 30%.

L'impact des opérations de prélèvement reste majoritaire par rapport à la variabilité analytique, quelque soit le niveau de concentration du composé. La variabilité globale des résultats semble liée aux opérations de prélèvement / conditionnement (forte dispersion des résultats pour ce paramètre par rapport aux résultats obtenus sur le toluène).

Quelques pratiques observées durant l'essai peuvent être à l'origine de la dispersion des résultats en chloroforme. Le chloroforme est un paramètre très volatil (log kow : 1,97). Il est sensible à toute perturbation (bullage, homogénéisation brutale), et peut se volatiliser lors de l'étape de conditionnement. Or, durant l'essai certains participants n'avaient pas incliné leur mobile (cas des préleveurs P1 et P4), ont rencontré des problèmes de batterie (cas du participant P1). Ils peuvent avoir des résultats biaisés, ceci peut expliquer la faible concentration retrouvée en chloroforme par le P1.

Afin d'éviter toute apparition de vortex, il est recommandé durant l'étape d'homogénéisation :

- d'incliner la pale d'agitation (à défaut de pouvoir adapter des contre pales dans le flacon collecteur),
- d'agiter doucement le volume collecté et
- de distribuer l'échantillon dans les différents flacons en évitant toute perturbation et échange air/eau. Pour cela, il est conseillé de remplir les flacons en faisant couler l'échantillon le long de la paroi des flacons.

## 9.5 LE (M+P) XYLÈNE

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de  $0,106 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 28). L'écart type des moyennes est de  $0,103 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R : 96,9\%$ ).

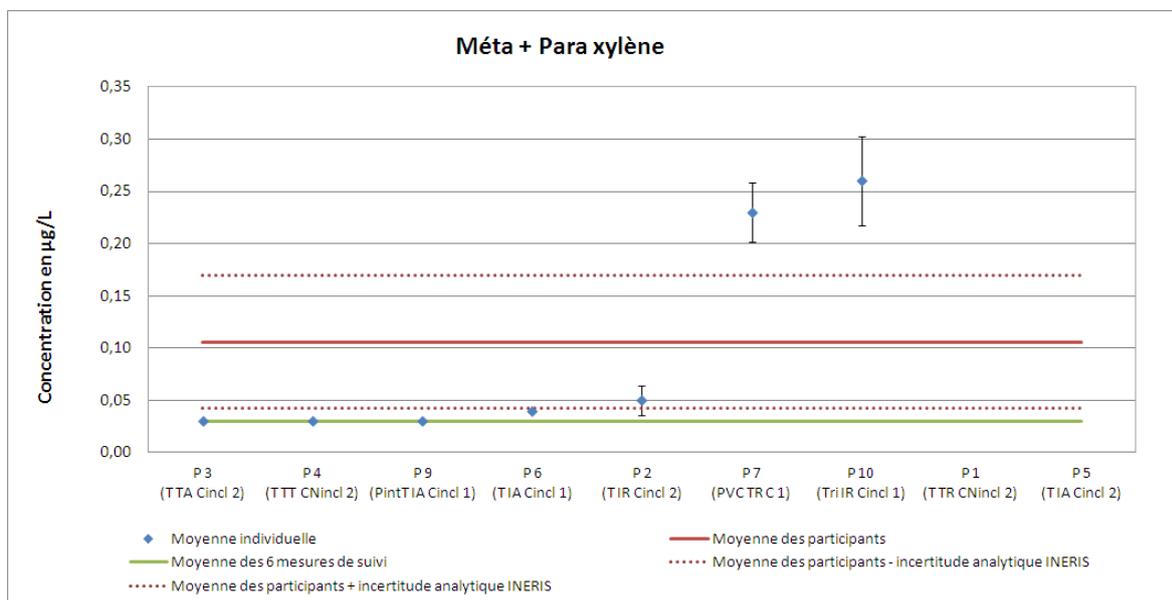


Figure 28 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le méta + para xylène

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de  $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Le (M+P) xylène n'a été quantifié qu'une seule fois dans le prélèvement ponctuel réalisé le 31/01/2012 à 16h30 (Figure 29).

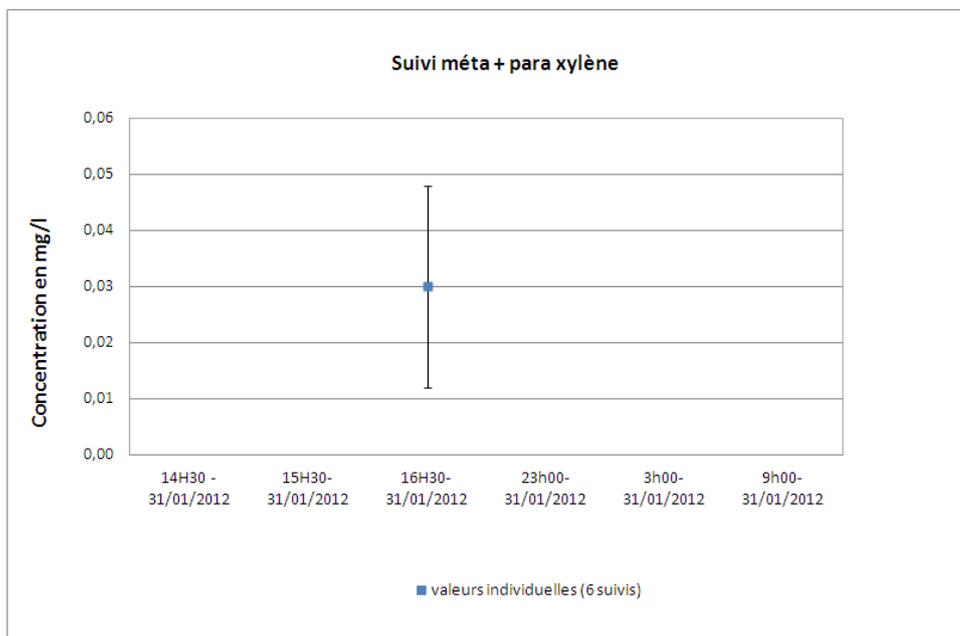


Figure 29 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – méta + para xylène

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une cohérence entre les résultats des participants P3, P4, P9 et P6 et les résultats du suivi.

L'ensemble des données (hormis P7, P10) est peu dispersé, ce qui est relativement remarquable pour ce type de polluant.

- Les valeurs obtenues par les préleveurs P10, P2, P6 et P7 sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Toutefois, les deux participants P2 et P6 présentent des concentrations voisines de la limite de quantification du (méta+para) xylène (LQ : 0,03 µg/l). Quant aux deux participants P7 et P10, ils quantifient des concentrations de l'ordre de 5 à 6 fois supérieures par rapport au suivi et aux autres participants. Ils sont les seuls à avoir mis en œuvre des tuyaux d'aspiration différents des autres participants. Le participant P10 a utilisé un tuyau d'aspiration en tricoclair (PVC sans phtalates), et le participant P7 un tuyau d'aspiration en PVC neuf (juste rincé à l'eau ultrapure). Or ces plastiques (polychlorure de vinyle (PVC)) sont réputés comme contenant des composants susceptibles d'émettre des COV. L'autre origine possible de cette contamination pourrait provenir du stockage de matériel près d'une source d'essence. En effet, le xylène est émis soit directement lors de la vaporisation des essences (station essence, transport et stockage des carburants...), soit dans les gaz d'échappements des véhicules à essences (imbrûlés, volatilisation...).
- Les hypothèses émises pour les participants P7 et P10 sont :
  - le stockage du matériel près d'une source d'essence (bidon d'essence dans voiture, groupe électrogène), le xylène étant un composant du pétrole,
  - la fumée de tabac qui peut également être une source de BTEX. Il a été observé durant la période que certaines personnes ont fumé leur cigarette puis ont repris leur manipulation. Le tabac est également une source connue de COV,
  - la nature du tuyau d'aspiration (matériau non inerte).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le (m+p) xylène permettent la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 20).

Pour le xylène, compte tenu des faibles niveaux de concentrations observées lors de l'essai (0,03 µg/l), la variabilité analytique est très élevée (60%), ainsi afin de se situer autour des niveaux plus représentatifs des niveaux mesurés dans les rejets, la variabilité analytique a également été calculée pour une concentration de 2 µg/l.

Tableau 20 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour le (m+p) xylène

Paramètre de caractérisation	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
(m+p) xylène	244,02%	17,30% (à 2 µg/L)	243,40%	99,50%
(m+p) xylène	244,02%	60,00% (à 0,03µg/L)	236,53%	93,95%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est très importante (244%). Quelque soit l'approche retenue pour le calcul de la variabilité, la part relative à l'effet « échantillonnage » représente quasiment la totalité de la variabilité globale. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants ont influencé de façon significative les résultats.

Durant l'essai, quelques pratiques observées peuvent être à l'origine de la forte variabilité liée aux opérations de prélèvements. La principale source de xylène dans l'environnement provient de l'essence. Il est émis soit directement lors de la vaporisation des essences (station essence, transport et stockage des carburants...), soit dans les gaz d'échappements des véhicules à essences (imbrûlés, volatilisation...).

Or, durant l'essai, il a été observé que certains participants pouvaient :

- stocker du matériel près d'une source d'essence (bidon d'essence dans voiture, groupe électrogène), le xylène étant un composant du pétrole,
- fumer puis avoir repris leur manipulation. Le tabac est également une source connue de COV,
- utiliser des matériaux non inertes (tuyau d'aspiration), matériaux réputés comme contenant des composants susceptibles d'émettre des COV.

## 9.6 AUTRES SUBSTANCES QUANTIFIÉES UNIQUEMENT PAR QUELQUES PARTICIPANTS

- *Ortho xylène* :

Trois participants ont quantifiés de l'ortho xylène dans le rejet collecté. La moyenne calculée est de  $0,072 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'écart type est de  $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R : 42,2\%$ ) (Figure 30).

L'ortho xylène n'a pas été quantifié dans le suivi réalisé par l'INERIS.

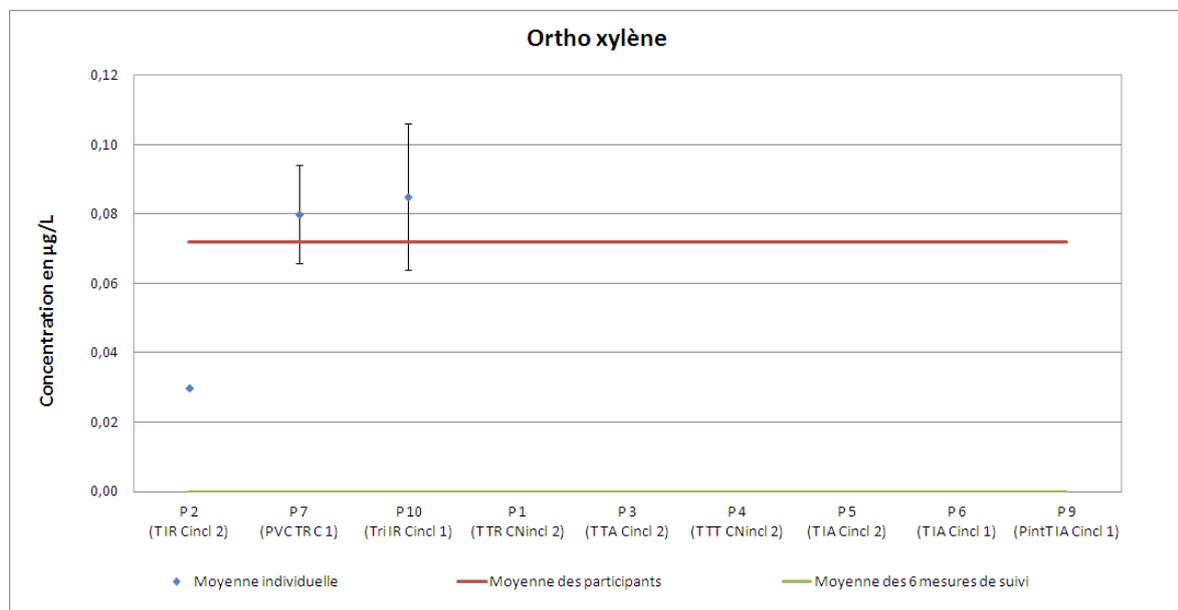


Figure 30 : Résultats obtenus par trois participants et pendant le suivi pour l'ortho xylène

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- La limite de quantification de l'ortho-xylène est de  $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les 2 participants P7 et P10 quantifient des concentrations 2 à 3 fois la limite de quantification [P7, concentration à  $0,08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et P10, concentration à  $0,085 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]. Ces deux participants P7 et P10 ont quantifiés des teneurs élevées également pour le (m+p) xylène.
- Les origines possibles de cette contamination rejoignent les hypothèses émises pour le toluène et les xylènes (méta+ para) :
  - le stockage du matériel près d'une source d'essence (bidon d'essence dans voiture, groupe électrogène), le xylène étant un composant du pétrole,
  - la fumée de tabac qui peut également être une source de BTEX. Il a été observé durant la période que certaines personnes ont fumé leur cigarette puis ont repris leur manipulation. Le tabac est également une source connue de COV,

- la nature du tuyau d'aspiration (matériau non inerte).

- **Ethylbenzène :**

Deux participants ont quantifié de l'éthylbenzène dans le rejet collecté. La moyenne calculée est de 0,047  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . L'écart type est de 0,07  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R$  : 15,1%) (Figure 31).

L'éthylbenzène n'a pas été quantifié dans le suivi ponctuel réalisé par l'INERIS.

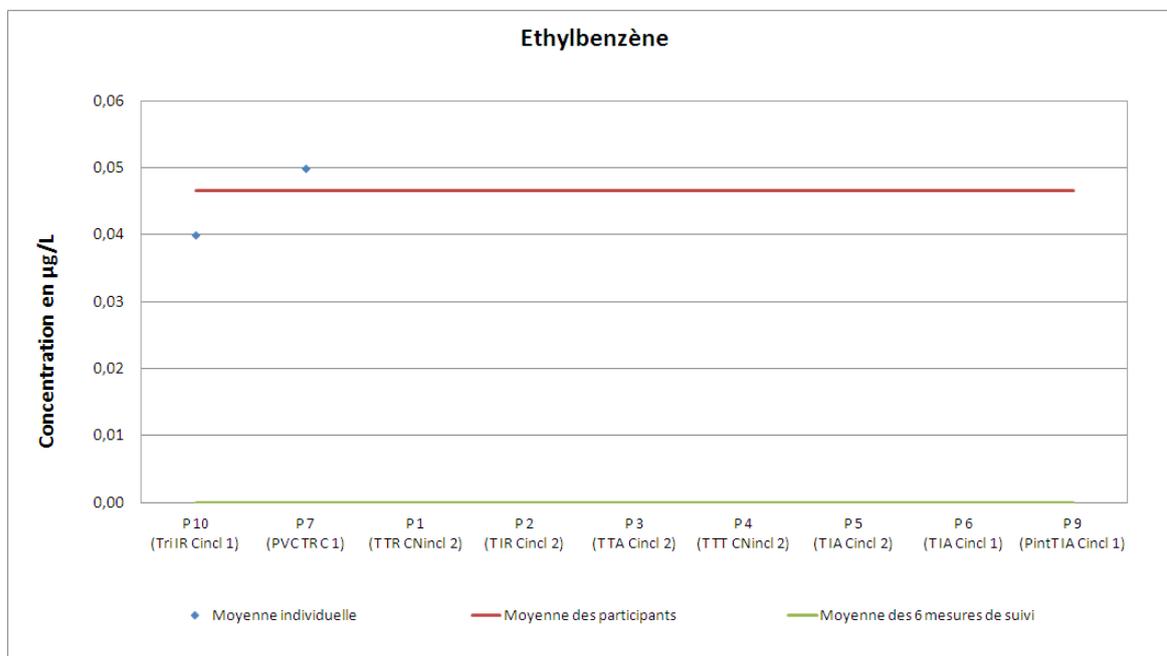


Figure 31 : Résultats obtenus par deux participants et pendant le suivi pour l'éthylbenzène

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- La limite de quantification de l'éthylbenzène est de 0,03  $\mu\text{g. L}^{-1}$ . Les valeurs retrouvées sont proches des limites de quantification. En effet, les concentrations quantifiées sont de 0,04  $\mu\text{g. L}^{-1}$  pour le participant P10 et 0,05  $\mu\text{g. L}^{-1}$  pour le préleveur P7.
- Les origines possibles de cette contamination rejoignent les hypothèses émises pour le toluène et les xylènes (méta+ para et ortho).

## 9.1 SYNTHÈSE COMPOSÉS ORGANO-VOLATILES ET DES BTEX

Dans le cadre de cet essai, la variabilité globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage +analyse) semble très importante pour les composés organo-volatiles et les BTEX, à savoir : 66% pour le toluène, 90% pour le chloroforme et 244 % pour le (m+p) xylène.

Toutefois, il faut garder à l'esprit que les niveaux de concentrations retrouvés dans le rejet sont très faibles et voisins des limites de quantification et que les variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques réalisées sur ces mêmes paramètres sont en général de l'ordre de 30 à 40% pour des niveaux de concentrations de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{g/L}$ .

Ce constat met en évidence que la variabilité globale obtenue, dans le cadre de cet essai, pour le toluène est remarquable.

Pour ces composés et à ces niveaux de concentration (valeurs proches des limites de quantification (0,03  $\mu\text{g/l}$ ), la part relative à l'effet « échantillonnage » reste plus importante que la part relative à l'analyse. Elle représente plus de 55 % de la part globale de la variabilité pour le chloroforme et les xylènes.

Cette variabilité liée à l'échantillonnage est essentiellement due à quelques participants qui induisent des effets forts sur les résultats (cas pour le toluène, pour les xylènes). Par contre, les résultats des autres participants sont peu dispersés indiquant une « absence » d'effet significatif sur l'échantillonnage hormis pour le chloroforme pour lequel des dispersions plus aléatoires sont observées.

Les sources potentielles identifiées au cours de l'essai et pouvant expliquer les résultats aberrants de certains participants sont :

- Pour les xylènes : le stockage du matériel près d'une source d'essence (bidon d'essence, groupe électrogène), la fumée de cigarettes mais également la nature des matériaux mis en œuvre dans le système d'échantillonnage.
- Pour le chloroforme, du fait de ses propriétés intrinsèques, il est sensible à toute perturbation (bullage, homogénéisation brutale), et peut se volatiliser lors de l'étape de conditionnement et de distribution dans les flacons destinés à l'analyse.

Les risques de perte de composés volatils durant la phase de conservation et de transport sont à négliger. En effet, dans le cadre de cet essai, le flaconnage était identique pour tous (fourni par l'organisateur) et devait être serti sur le terrain.

Pour conclure, il est fortement recommandé, pour le chloroforme et les xylènes :

- d'éviter toute perturbation (bullage, homogénéisation brutale, échange air/eau lors du conditionnement) :
  - durant l'étape d'homogénéisation en inclinant la pale d'agitation (à défaut de pouvoir adapter des contre pales dans le flacon collecteur) et en agitant doucement le volume collecté (absence de vortex),
  - durant la distribution de l'échantillon dans les différents flacons en évitant toute perturbation et échange air/eau. Pour cela, il est conseillé de remplir les flacons en faisant couler l'échantillon le long de la paroi des flacons.
- de stocker du matériel près d'une source d'essence (bidon d'essence dans voiture, groupe électrogène), le xylène étant un composant du pétrole,
- de fumer durant les étapes d'échantillonnage et de reprendre les manipulations en cours sans précaution (changement de gants). Le tabac est également une source connue de COV,
- d'utiliser des matériaux non inertes (tuyau d'aspiration), matériaux réputés comme contenant des composants susceptibles d'émettre des COV.

## 10 RÉSULTATS DES MÉTAUX

La liste des métaux analysés lors de l'essai était la suivante :

- l'aluminium, le baryum, le chrome, le fer, le manganèse, le nickel, le rubidium, le strontium, le titane et le zinc étaient les principaux métaux quantifiés sur le site lors des essais préliminaires (Annexe 2).
- Les paramètres arsenic, cadmium, cobalt, cuivre, plomb, étain, vanadium ont également été demandés afin de détecter d'éventuelles pollutions liées au système de prélèvement.

Uniquement à titre informatif le Tableau 21 présente les limites de quantification réglementaires<sup>37</sup> pour les eaux résiduaires et les NQE ou les NQE provisoires fixées dans l'arrêté du 25 janvier 2010 pour les eaux de surface<sup>38</sup>. Les NQE ont été définies pour les métaux dissous.

Tableau 21 : NQE métaux

Métaux	LQ réglementaire en µg/L	NQE moyenne annuelle en µg/L
Aluminium	20	/
Arsenic	5	4,2*
Cadmium	2	Suivant les classes de dureté : classe 1 : ≤ 0,08 classe 2 : 0,08 classe 3 : 0,09 classe 4 : 0,15 classe 5 : 0,25
Cobalt	3	/
Chrome	5	3,4*
Cuivre	5	1,4*
Fer	25	
Manganèse	5	
Nickel	10	20
Plomb	2	7,2
Rubidium	/	
Antimoine	5	
Etain	5	
Strontium	/	
Titane	10	
Vanadium	/	
Zinc	10	Dureté inférieure ou égale à 24 µg CaCO <sub>3</sub> /l : 3,1* Dureté supérieure à 24 µg CaCO <sub>3</sub> /l : 7,8*

\* Ces normes ont un caractère provisoire car elles ne correspondent pas pleinement à la définition d'une NQE. Ces valeurs ne sont protectrices que pour les organismes de la colonne d'eau et ne prennent notamment pas en compte l'intoxication secondaire.

<sup>37</sup> Avis 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- Avis du 21 janvier 2012.

<sup>38</sup> Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement

## 10.1 MÉTHODES D'ANALYSE

Dès réception au laboratoire de l'INERIS, c'est-à-dire dès le 1<sup>er</sup> février en début de matinée, les échantillons « blanc de système de prélèvement » ont été stabilisés par acidification à 1% avec de l'acide nitrique de qualité analyse de métaux traces. Les échantillons de rejet collectés ont été stabilisés par acidification le 2 février 2012.

La minéralisation des échantillons a été réalisée selon la norme NF EN ISO 15587-1<sup>39</sup>. Pour la détection, deux techniques et deux appareils ont permis de quantifier les métaux, notamment :

- La spectrométrie d'émission optique (ICP-OES) pour l'analyse du strontium, du fer selon la norme NF EN ISO 11885<sup>40</sup>;
- La spectrométrie de masse (ICP-MS) pour l'ensemble des autres paramètres selon la norme NF EN ISO 17294-2<sup>41</sup>.

Le Tableau 22 présente les limites de quantification obtenues le jour de l'essai pour chacun des métaux étudiés. Les variabilités analytiques ont été fournies uniquement pour les métaux dont les concentrations ont été quantifiées dans le rejet. La méthodologie pour estimer la variabilité analytique a été de répéter tout le processus analytique 10 fois sur un même échantillon.

Tableau 22 : Caractéristiques de la méthode d'analyse - éléments traces

Métaux	LQ en µg/L	Variabilité (k=2)
Aluminium*	15	/
Arsenic*	5	/
Cadmium*	1	/
Cobalt	1	12,5%
Chrome*	5	/
Cuivre	1	20%
Fer	20	4%
Manganèse	5	7%
Nickel*	5	/
Plomb*	1,6	/
Rubidium	1	3,1%
Antimoine*	1	/
Etain*	1	/
Strontium	40	4%
Titane	3	4,7%
Vanadium*	15	/
Zinc	15	12,7%

<sup>39</sup> 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

<sup>40</sup> NF EN ISO 11885 Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

<sup>41</sup> NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments

Pour les éléments aluminium, arsenic, cadmium, chrome, plomb, antimoine, étain, vanadium, aucune concentration dans les échantillons n'a pas été quantifiée. Les données pour ces éléments ne sont pas présentées excepté pour les blancs de système de prélèvement.

## 10.2 BLANCS DE SYSTÈME DE PRÉLÈVEMENT

Seuls les métaux ont été recherchés dans les blancs et non l'ensemble des substances retenues pour l'essai collaboratif.

L'objectif des blancs « système de prélèvement » était de vérifier l'absence de contamination du matériel spécifique aux participants mais également de tester la capacité à réaliser « en routine » ce type de contrôle qualité.

Des blancs de système de prélèvement ont été effectués par chaque participant sur le lieu de prélèvement. Un blanc de système de prélèvement a également été réalisé sur les échantillonneurs utilisés pour le suivi du rejet (blanc pour chaque échantillonneur (1) et (2), blanc pour la canne de prélèvement (3) et blanc pour le système d'homogénéisation (4)). Le blanc réalisé par les participants englobait le système de prélèvement (bouteille, tuyau, pompe) mais également tous les intermédiaires (mobile d'agitation etc) intervenant dans la confection de l'échantillon destinés à l'analyse.

La méthodologie consistait à faire circuler l'eau d'Evian® pendant 30 minutes dans le système de prélèvement (flacon de collecte, tuyau, système d'agitation, etc) et de collecter les eaux en vue de les analyser (Figure 32).

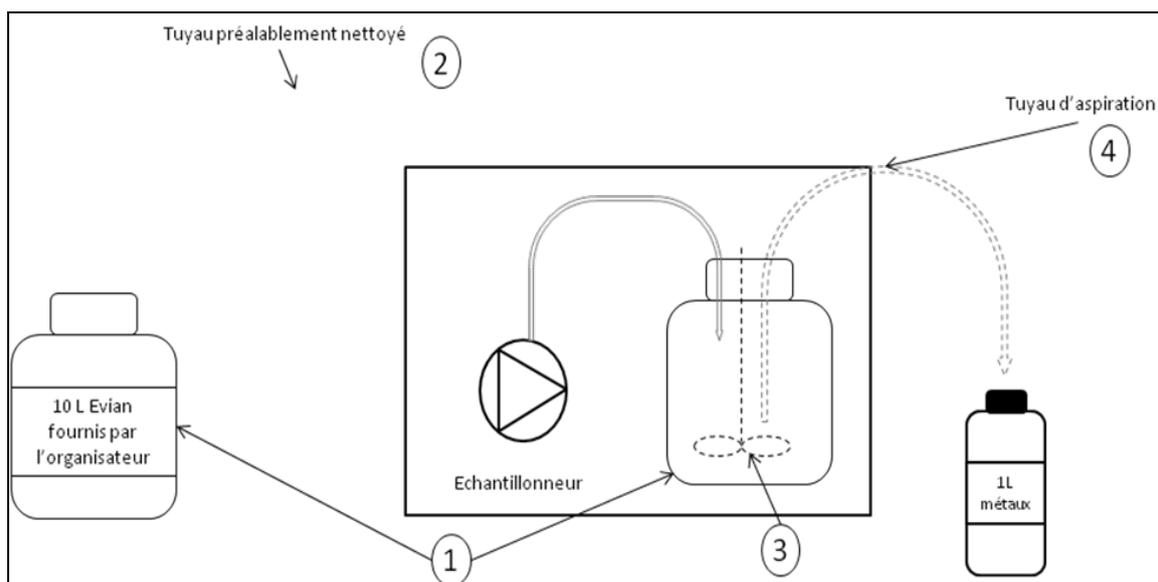


Figure 32 : Méthodologie mise en œuvre pour la réalisation du blanc du système de prélèvement

### 10.2.1. Blanc de l'eau d'Evian® utilisée pour réaliser les blancs de systèmes de prélèvement

Ces blancs ont été effectués en utilisant de l'eau EVIAN®. Chaque participant a reçu sur site 10 litres d'EVIAN® par l'organisateur. Un litre d'eau d'EVIAN® a été pris aléatoirement dans le lot destiné aux participants au moment de la distribution sur le site. Ce litre d'eau d'EVIAN® a été transféré dans un flacon identique et conditionné dans les mêmes conditions que ceux fournis aux participants. L'analyse de l'eau EVIAN® utilisée pour les blancs de systèmes de prélèvement était exempte de toute contamination. Ainsi il a été vérifié que les flacons fournis par l'INERIS ne relargaient pas de métaux (Tableau 23).

### 10.2.2. Blanc des systèmes de prélèvement

Chaque préleveur a réalisé un blanc de système de prélèvement de son propre matériel de prélèvement. Aucune contamination n'a été mise en évidence pour les métaux suivants : aluminium, arsenic, cadmium, cobalt, fer, nickel, rubidium, antimoine et vanadium.

Cinq éléments ont été quantifiés dans les blancs effectués sur le système de prélèvement. Il s'agit du : chrome, cuivre, plomb, étain et du zinc (Tableau 23).

Certaines concentrations retrouvées dans le blanc étaient très voisines des limites de quantification (LQ) : chrome et étain pour le participant P6 et cuivre pour les participants P2, P3 et INERIS. Les valeurs obtenues correspondaient aux  $LQ \pm 60\%$  où 60% est l'incertitude de mesure au niveau de la LQ.

Une forte contamination a été enregistrée pour le cuivre ( $41 \mu\text{g/l}$ ), le plomb ( $17,2 \mu\text{g/l}$ ) et le zinc ( $144 \mu\text{g/l}$ ) dans le système de prélèvement du participant P5.

Les observations faites sur le terrain ont montré que ce participant possédait un échantillonneur respectant les préconisations d'AQUAREF, à savoir, flacon de collecte en verre, tuyau d'écrasement en silicone et tuyau d'aspiration en téflon. L'échantillonneur était équipé d'une crépine en inox. Le système d'agitation était constitué d'un mobile en inox.

Les hypothèses présentées ci-dessous pourraient expliquer la présence de ces métaux dans le blanc :

- présence d'éléments en laiton au sein de l'échantillonneur (le plomb, le cuivre et le zinc sont des constituants du laiton),
- qualité des réactifs utilisés pour le nettoyage,
- nature des gants utilisés pour l'étape de réalisation du blanc de système de prélèvement. Les gants poudrés étant connus comme relargant du zinc.
- De plus, ce participant est le seul à utiliser de la soude dans son processus de nettoyage. La concentration de la solution de soude préparée (à  $100 \text{ g/l}$ ) et mise en œuvre à la place d'un détergent alcalin est très agressive, corrosive et peut attaquer les parties métalliques (crépine en inox, laiton).



Tableau 23 : Résultats des blancs de système de prélèvement

Participants	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Rb	Sb	Sn	V	Zn
1	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15
2	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	<b>1.69</b>	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15
3	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	<b>1.11</b>	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15
4	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15
5	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	<b>41.0</b>	< 20	< 5	< 5	<b>17.2</b>	<1	< 1	< 1	< 15	<b>144</b>
6	< 15	< 5	< 1	< 1	<b>5.16</b>	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	<b>1.41</b>	< 15	< 15
7	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15
9	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15
10	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15
Eau d'Evian	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15
INERIS (1)	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15
(2)	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15
(3)	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	1.04	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15
(4)	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	1.33	< 20	< 5	< 5	< 1.6	<1	< 1	< 1	< 15	< 15

### 10.3 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS DES BLANCS DE SYSTÈMES DE PRÉLÈVEMENTS

La procédure de nettoyage et le choix des différents organes de l'échantillonneur définis dans le guide technique opérationnel pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel ont été plus au moins mis en œuvre par l'ensemble des participants.

Les participants ont indiqué avoir nettoyé leur échantillonneur avant départ sur site en appliquant la méthodologie définie dans le guide technique.

A savoir les étapes suivantes :

- rinçage à l'eau,
- nettoyage à l'aide d'un détergent basique,
- nettoyage à l'aide d'eau acidifiée,
- rinçage à l'acétone
- puis rinçage abondant avec de l'eau exempte en micropolluants (p. ex. déminéralisée)

Seul le participant P5 a remplacé l'étape « nettoyage à l'aide d'un détergent basique » par un « nettoyage à la soude diluée (100 g/l) ».

La majorité des participants ont également respecté les exigences du guide technique pour le choix des matériaux constituant la chaîne de prélèvement jusqu'à la constitution de l'échantillon destiné au laboratoire :

- Tous avaient un échantillonneur automatique réfrigéré équipé d'un flacon de collecte en verre, un tuyau d'écrasement en silicone et une pale d'agitation soit en inox ou en téflon ;
- 6 avait un tuyau d'aspiration en téflon.

Par contre, 3 n'ont pas respecté le guide technique opérationnel sur le choix des matériaux des tuyaux :

- 1 avait un tuyau en PVC (participant 7),
- 1 avait un tuyau en tricoclair (participant 10),
- 1 avait un tuyau en plastique recouvert en interne de téflon (participant 9)

Les matériaux plastiques de type PVC sont connus pour contenir des plastifiants (phtalates, organoétains, ortho-xylène), des stabilisateurs (cadmium, baryum) et des conservateurs de couleur (plomb, cadmium). Toutefois, malgré l'utilisation de matériel non recommandé dans le guide, les participants P7, P9 et P10 ne présentent pas de contamination dans leur blanc de système de prélèvement pour les métaux. Il semblerait que le nettoyage (rinçage eau, lavage détergent alcalin, eau acidifiée, rinçage acétone et rinçage eau exempte de micropolluants) soit efficace. Pour les métaux, le processus de nettoyage est maîtrisé pour ces participants.

Afin d'éviter les contaminations pour les métaux, il est fortement recommandé :

- de nettoyer et de conditionner les organes de l'échantillonneur et tout dispositif entrant dans la confection de l'échantillon destiné au laboratoire (rinçage eau, détergent basique, eau acidifiée, acétone, eau déminéralisée etc) au laboratoire, entre chaque campagne de prélèvement ;
- de contrôler l'absence de relargage des outils en introduisant des contrôles qualité de type blanc de système de prélèvement.

## 10.4 PARAMÈTRE CUIVRE

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de  $4,396 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 33). L'écart type des moyennes est de  $6,134 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R : 139,5\%$ ).

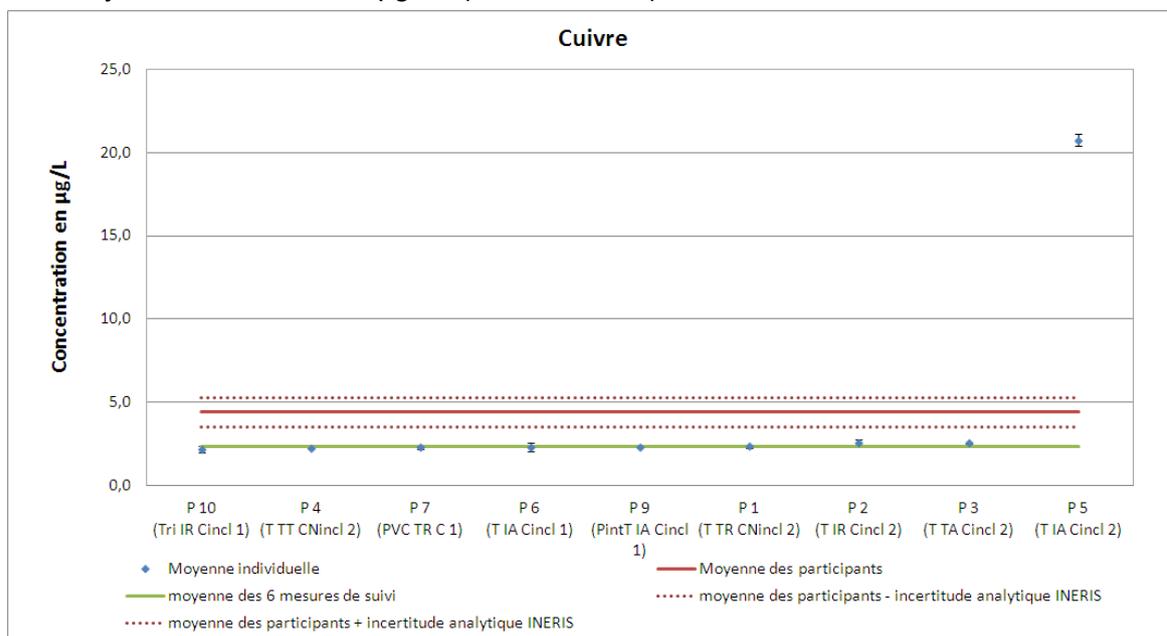


Figure 33 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le cuivre

La moyenne calculée sur les 6 suivis ponctuels est de  $2,335 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R : 1,9\%$ ) (Figure 34).

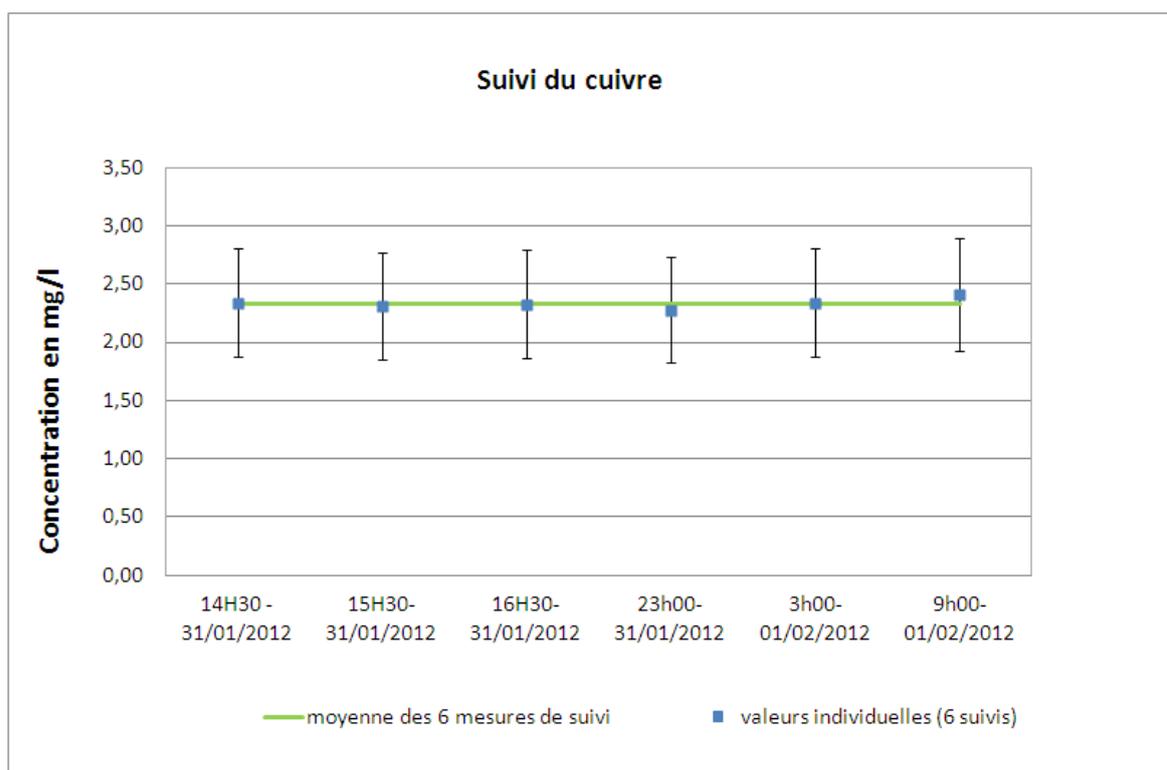


Figure 34 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – Cuivre

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une bonne corrélation entre les résultats issus du suivi et les résultats des préleveurs (hors participant P5).
- Les résultats sont très peu dispersés (hormis les résultats du préleveur P5).
- Les valeurs obtenues par le préleveur P5 sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Les hypothèses émises sont : une contamination liée à l'échantillonneur (présence d'un élément en laiton) ou à la procédure de nettoyage. Ce participant P5 présente une contamination en cuivre dans le blanc de système de prélèvement (Figure 35).

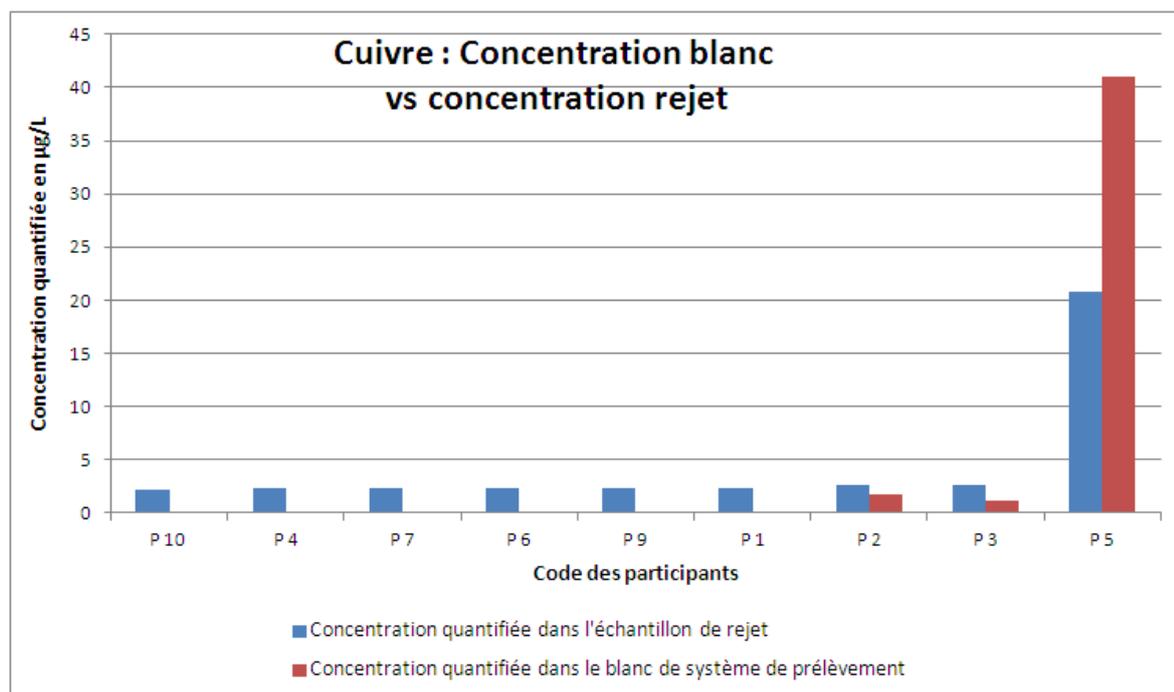


Figure 35 : Concentration de cuivre dans le rejet vs de la concentration quantifiée dans le blanc

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le cuivre permet la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 24).

Tableau 24 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour le cuivre

Paramètre	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Cuivre	19,20%	20,40%	/	/

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est de l'ordre de 20%. Cette variabilité globale est très faible à ce niveau de concentration au regard des variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques. Elles sont de l'ordre de 20% pour des niveaux de concentrations de l'ordre de 1 mg/L dans des eaux de sortie de station d'épuration.

C'est la variabilité analytique qui joue un rôle prépondérant voire total dans la variabilité globale. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants n'ont pas influencé de façon significative les résultats.

Cependant, il faut être vigilant pour les opérations d'échantillonnage à :

- sélectionner du matériel exempt de pièces métalliques (laiton),
- valider l'efficacité de la procédure de nettoyage,

afin d'éviter de contaminer l'échantillon comme le montre le participant P5 qui présente une contamination en cuivre dans l'échantillon et le blanc de système de prélèvement (Figure 35).

## 10.5 PARAMÈTRE FER

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de  $1564 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 36). L'écart type des moyennes est de  $489,947 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R : 31,3\%$ ).

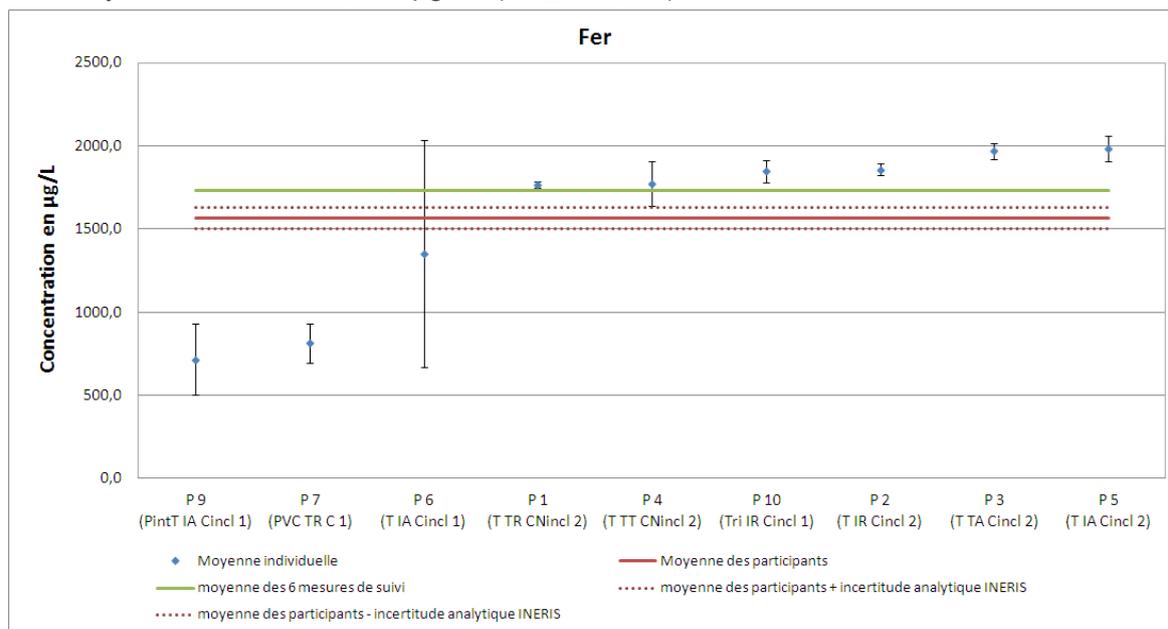


Figure 36 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le fer

La moyenne calculée sur les 6 suivis ponctuels est de  $1730 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R : 34,5\%$ ). Le suivi ponctuel a mis en évidence une évolution des concentrations de fer entre la journée du 31/01/2012 et la nuit du 1/02/2012 (la teneur est  $1000 \mu\text{g/l}$  plus élevée l'après midi que la nuit) (Figure 37).

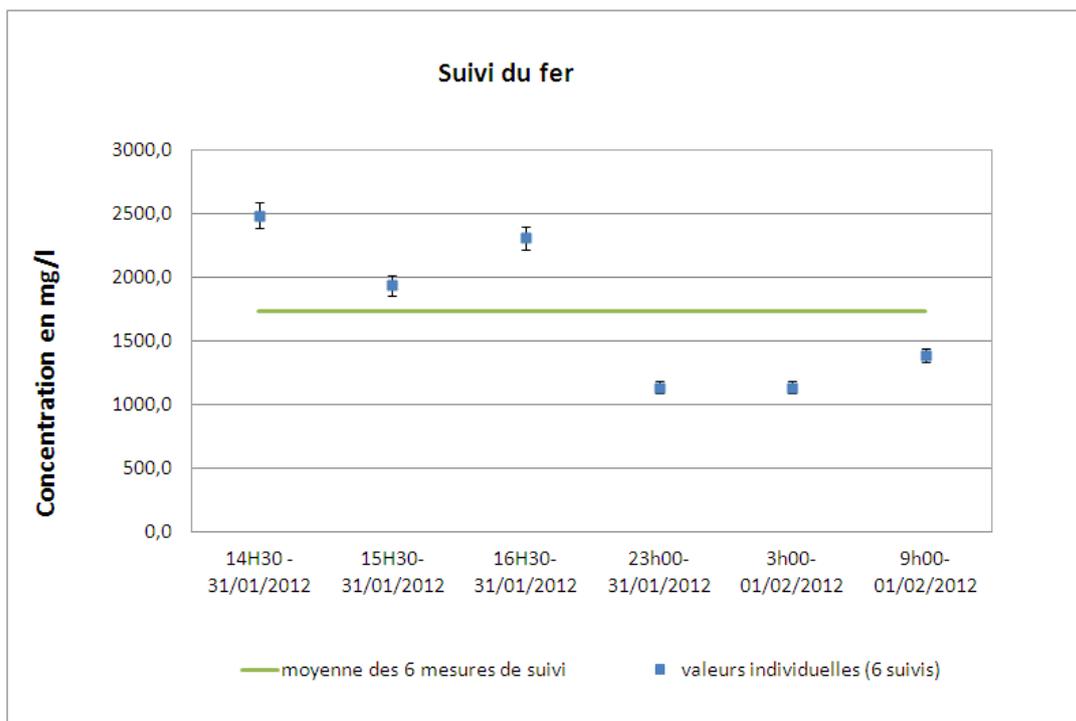


Figure 37 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – Fer

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe que la moyenne des résultats des participants est plus faible que la moyenne des résultats issus du suivi ponctuel, ceci s'explique en partie par les faibles concentrations retrouvées par les participants P9, P7 et P6.
- Les valeurs obtenues par le préleveur P6 sont considérées aberrantes par le Test de Cochran (problème de dispersion). Les valeurs obtenues par les participants P7 et P9 sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Toutefois, des résultats plus faibles ont également été retrouvés pour ces 3 participants sur le phosphore et le titane. Or ces métaux ont tendance à être présents sur les particules. L'une des hypothèses pourrait être une homogénéisation partielle des matières en suspension (P7 : homogénéisation à l'aide d'un agitateur magnétique, P9 : absence de support pour homogénéiser).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le fer permet la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 25).

Tableau 25 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour le fer

Paramètre	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Fer	71,09%	4,00%	70,98%	99,68%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est de 71%. Lors de comparaisons interlaboratoires analytiques, les variabilités observées sont de l'ordre de 40% à ce même niveau de concentration.

L'exploitation statistique met en évidence que c'est la part relative à l'effet « échantillonnage » qui est prépondérante devant la variabilité analytique. Cette variabilité « échantillonnage » est fortement due à l'effet des valeurs aberrantes des participants (P9, P7 et P6).

Donc, dans le cadre de cet essai, les pratiques des participants (P9, P6 et P7) ont influencé de façon significative les résultats. L'une des origines possible de cette forte variabilité liée aux opérations d'échantillonnage pourrait provenir d'une mauvaise d'étape d'homogénéisation du volume collecté. Toutefois, au regard des concentrations en matières en suspension du rejet, il est difficile de le certifier.

Néanmoins, il est recommandé de sélectionner un système d'homogénéisation ayant les spécificités définies dans le Guide Technique Opérationnel ou à défaut d'apporter la preuve que le système d'homogénéisation choisi réponde aux critères de performance de la norme NF EN 872 (rendement compris entre 90% et 110% de la concentration testée).

## 10.6 PARAMÈTRE MANGANÈSE

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de  $24,939 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 38). L'écart type des moyennes est de  $0,258 \mu\text{g.L}^{-1}$  (CVR : 1,04%).

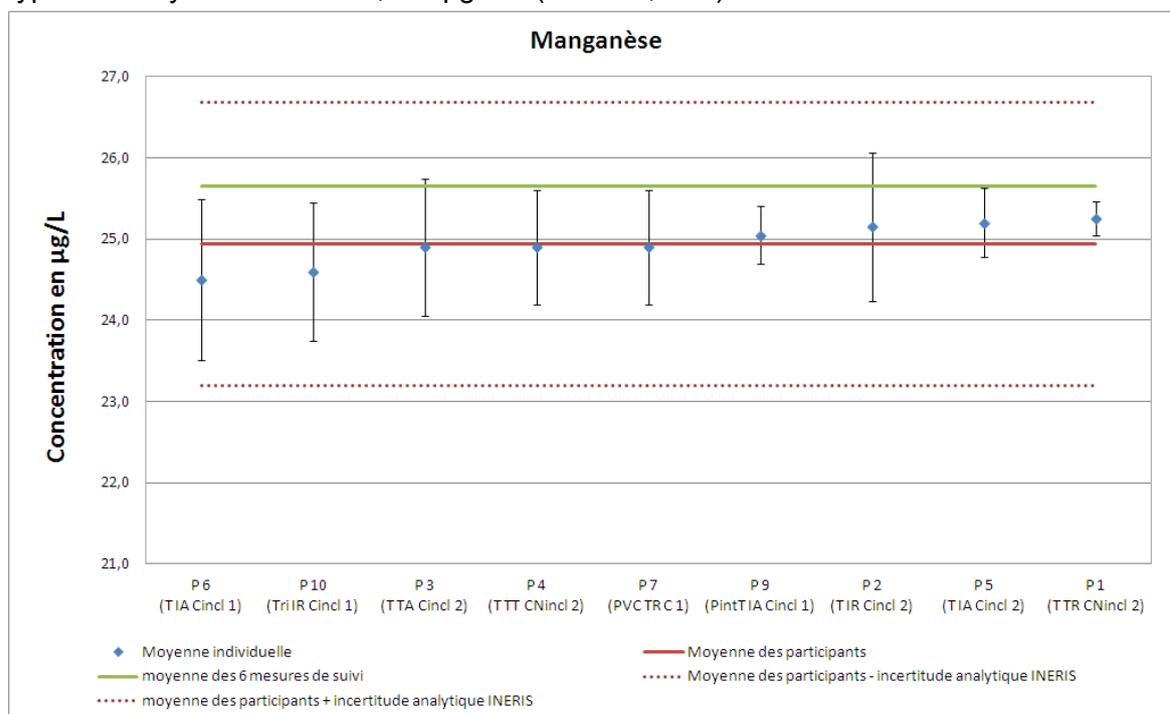


Figure 38 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le manganèse

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de  $25,65 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $CV_R$  : 4,9%) (Figure 39). La teneur en manganèse n'a pas cessé d'augmenter sur la période étudiée.

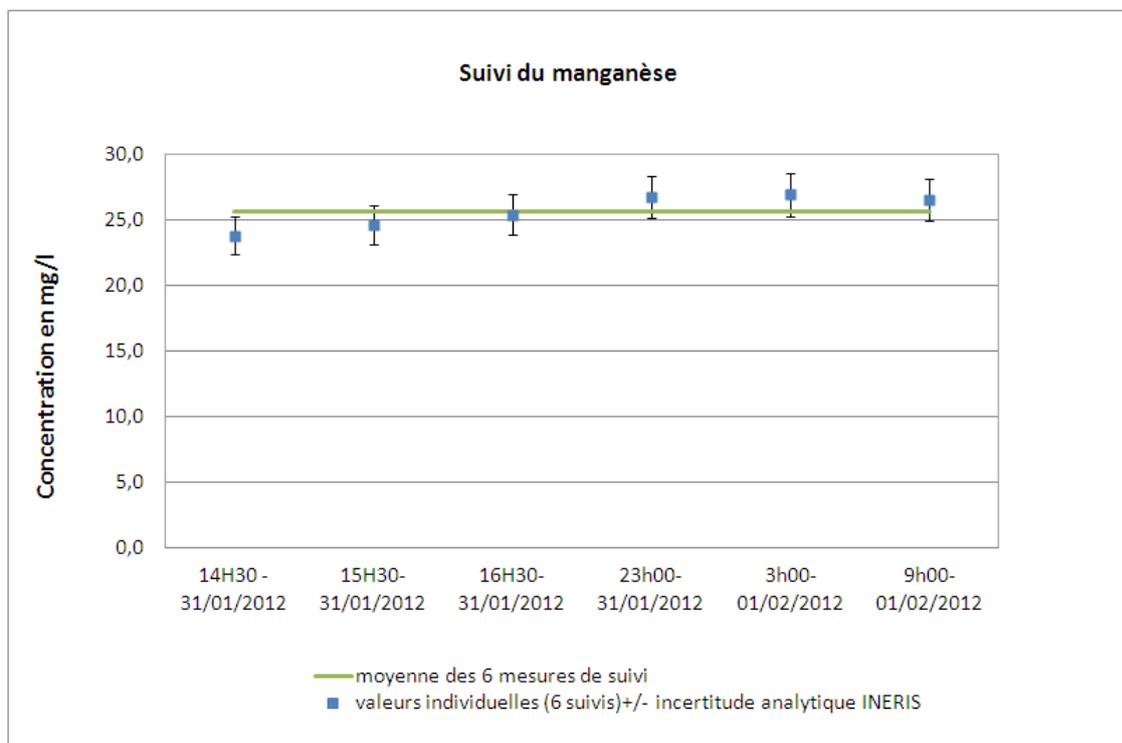


Figure 39 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – Manganèse

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une différence entre les résultats issus du suivi et les résultats des préleveurs. Les résultats du suivi ponctuel, sont légèrement supérieurs de 0,7 mg.L<sup>-1</sup> à la moyenne des résultats des préleveurs.
- Aucune valeur n'est considérée aberrante par le Test de Cochran (problème de dispersion) ou de Grubbs (problème de justesse). La dispersion observée oscille entre 0,8 % (P1) et 4 % (P6). Cette dispersion est plus faible que la variabilité analytique autour de la moyenne des participants.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le manganèse permet la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 26).

Tableau 26 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour le manganèse

Paramètre	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Manganèse	6,30%	7,00%	/	/

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est de l'ordre de 6,30%. Cette variabilité globale est relativement faible au regard des variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques (de l'ordre de 12%). Les résultats pour ce paramètre sont donc remarquables.

La part relative à l'effet « échantillonnage » est négligeable devant la variabilité analytique. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants n'ont pas influencé de façon significative les résultats du manganèse.

## 10.7 PARAMÈTRE RUBIDIUM

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de  $12,906 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 40). L'écart type des moyennes est de  $0,212 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $CV_R : 0,94\%$ ).

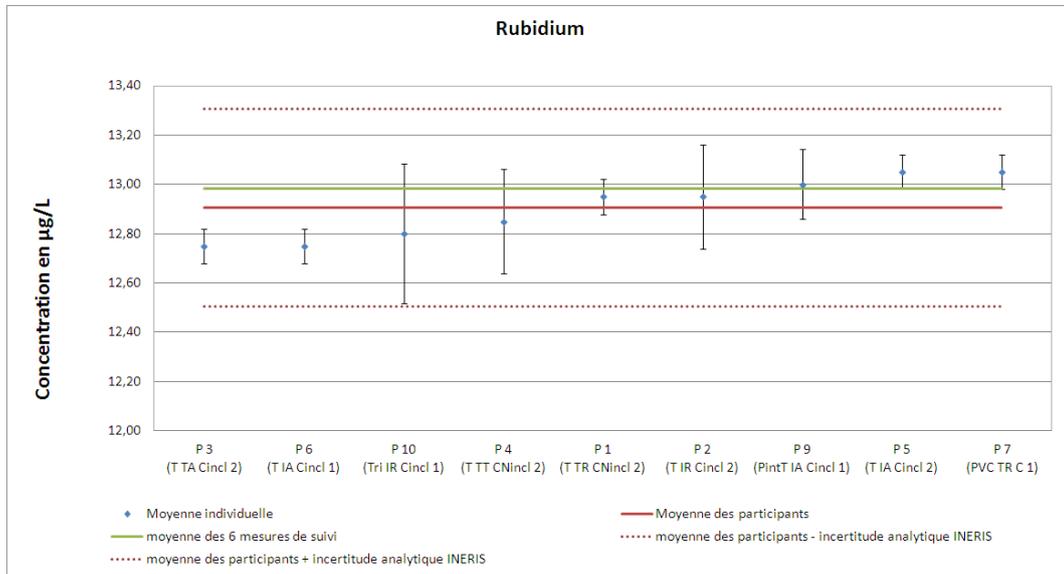


Figure 40 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le rubidium

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de  $12,983 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $CV_R : 0,90\%$ ) (Figure 41). Les valeurs observées durant la période étudiée ont oscillé entre  $12,80$  et  $13,10 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

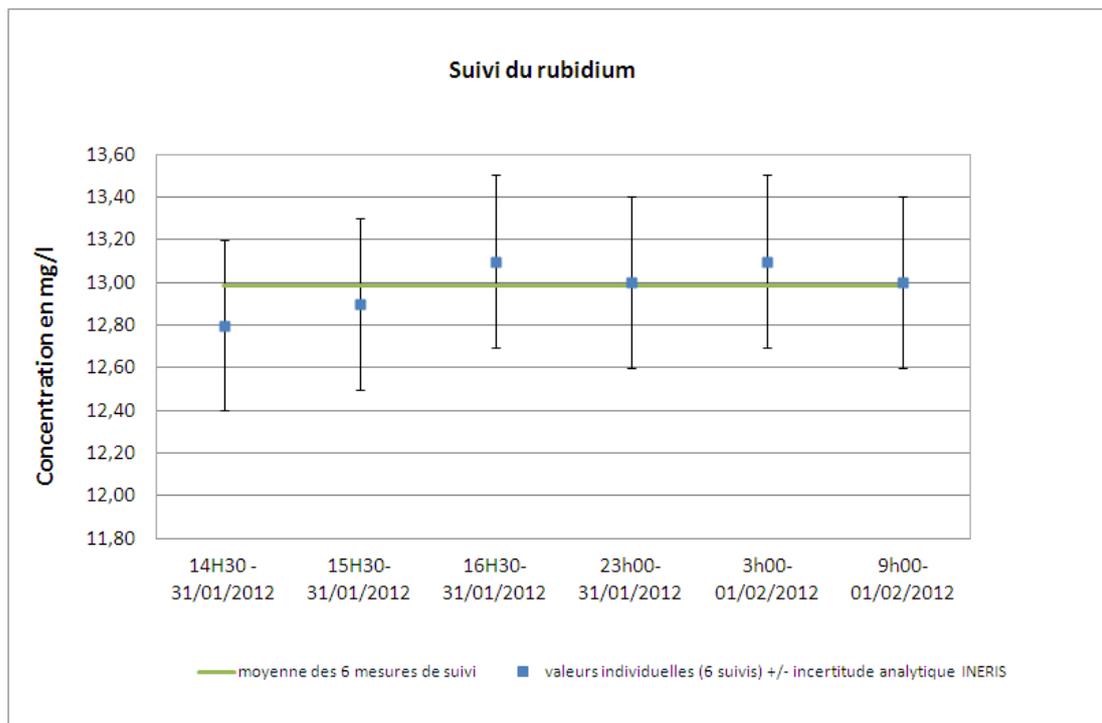


Figure 41 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – Rubidium

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une bonne corrélation entre les résultats issus du suivi et les résultats des préleveurs. De même, la dispersion des résultats est très faible.
- Aucune valeur n'est considérée aberrante par le Test de Cochran (problème de dispersion) ou de Grubbs (problème de justesse). La dispersion observée est faible, elle oscille entre 0,5 % (P1, P3, P5 et P6) et 2,2 % (P10). Ces dispersions sont plus faibles que la variabilité analytique (3,1 %) autour de la moyenne des participants.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le rubidium permet la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 27).

Tableau 27 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour le rubidium

Paramètre	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Rubidium	2,81%	3,10%	/	/

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est très faible (3%). C'est la variabilité analytique qui représente à elle seule la variabilité globale.

## 10.8 PARAMÈTRE STRONTIUM

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de 214,83  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 42). L'écart type des moyennes est de 0,968  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R$  : 0,45%).

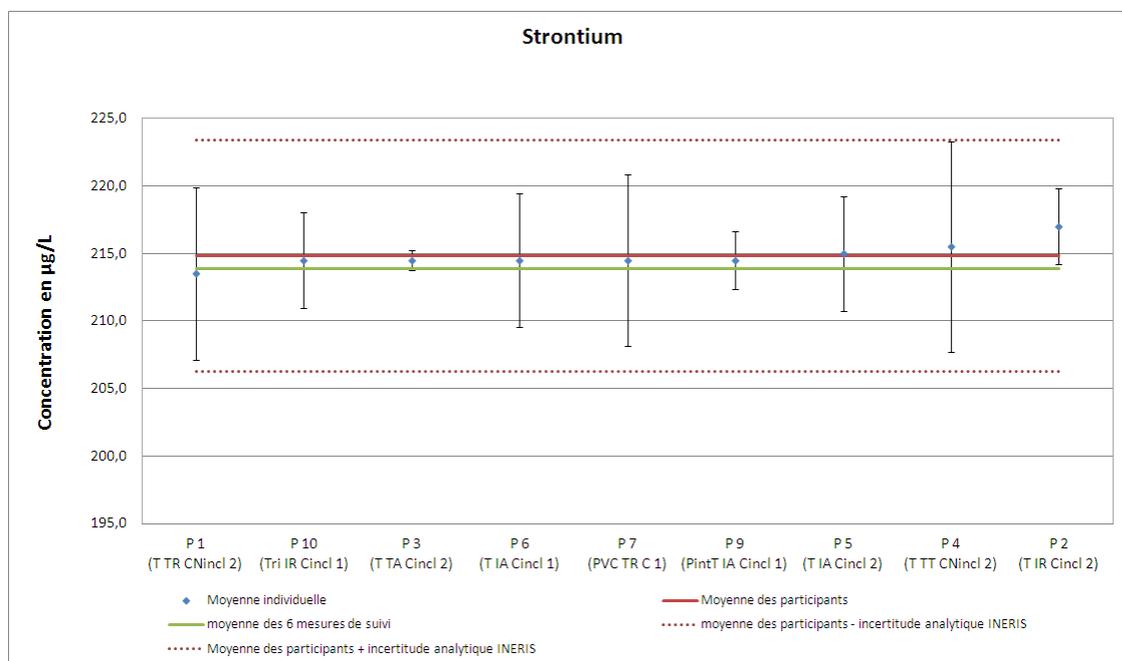


Figure 42 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le strontium

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de 213,33  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R$  : 0,80%) (Figure 43).

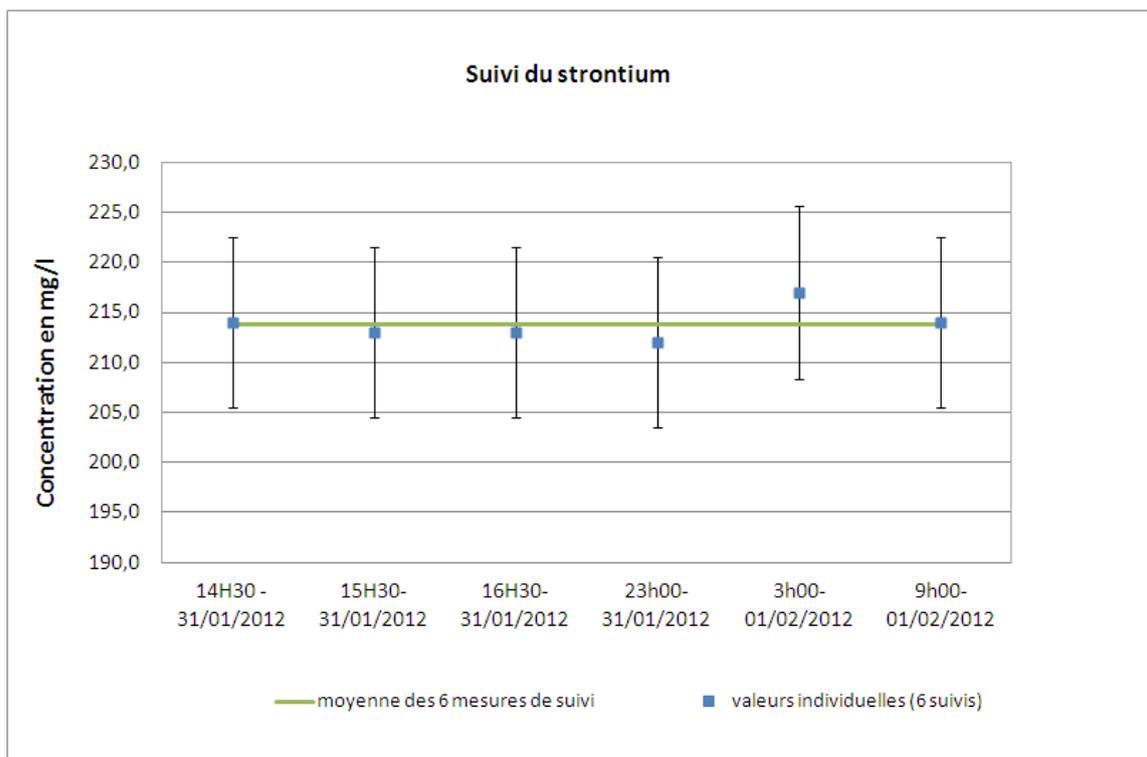


Figure 43 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – Strontium

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une bonne corrélation entre les résultats issus du suivi et les résultats des préleveurs.
- Aucune valeur n'est considérée aberrante par le Test de Cochran (problème de dispersion) ou de Grubbs (problème de justesse). La dispersion observée pour chaque participant est inférieure ou égale à la variabilité analytique (4 %) autour de la moyenne des participants.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le strontium permet la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 28).

Tableau 28 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour le strontium

Paramètre	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Strontium	4,93%	3,99%	2,91%	34,68%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est faible (5%). Cette variabilité globale est du même ordre de grandeur que celle observée lors de l'essai collaboratif plan d'eau (3%).

La part relative à l'effet « échantillonnage » représente un tiers de la variabilité globale. C'est la variabilité analytique qui prédomine pour ce paramètre.

En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants n'ont pas influencé de façon significative les résultats.

## 10.9 PARAMÈTRE TITANE

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de  $5,79 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 44). L'écart type des moyennes est de  $0,874 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R : 15,09\%$ ).

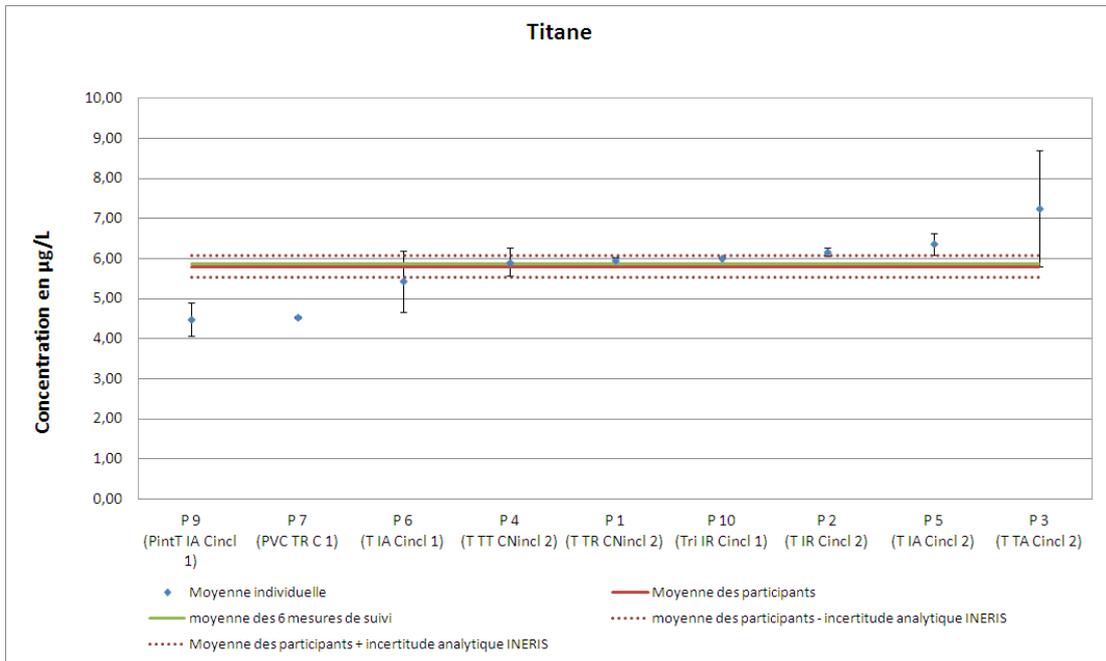


Figure 44 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le titane

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de  $5,87 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{CVR} : 20,20\%$ ) (Figure 45).

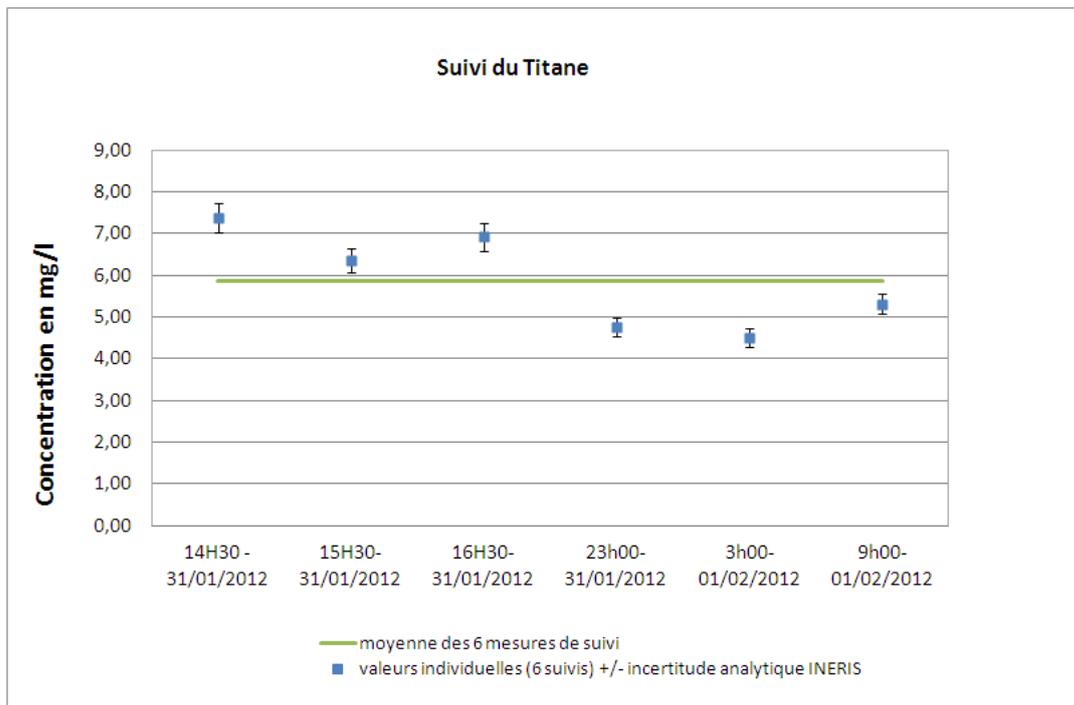


Figure 45 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – titane

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une bonne corrélation entre les résultats issus du suivi et les résultats des préleveurs.
- Les valeurs obtenues par le préleveur P3 sont considérées douteuses par le Test de Cochran (problème de dispersion). Les valeurs obtenues pour les participants P7 et P9 sont plus faibles que celles observées par les autres participants. Ce constat rejoint les résultats retrouvés pour ces 2 participants sur le phosphore et le fer.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le titane permet la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 27).

Tableau 29 : Estimation de la variabilité liée à l'échantillonnage pour le titane

Paramètre	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Titane	35,80%	4,70%	35,49%	98,28%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est de l'ordre de 35,8%.

La part relative à l'effet « échantillonnage » est prépondérante (98%) devant la variabilité analytique. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants ont influencé de façon significative les résultats. Cette variabilité « échantillonnage » est fortement due à l'effet des valeurs des participants P9, P7 et P3.

## 10.10 PARAMÈTRE ZINC

La moyenne calculée sur les 18 prélèvements est de 49,38  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 46). L'écart type des moyennes est de 50,167  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (CVR : 101,58%).

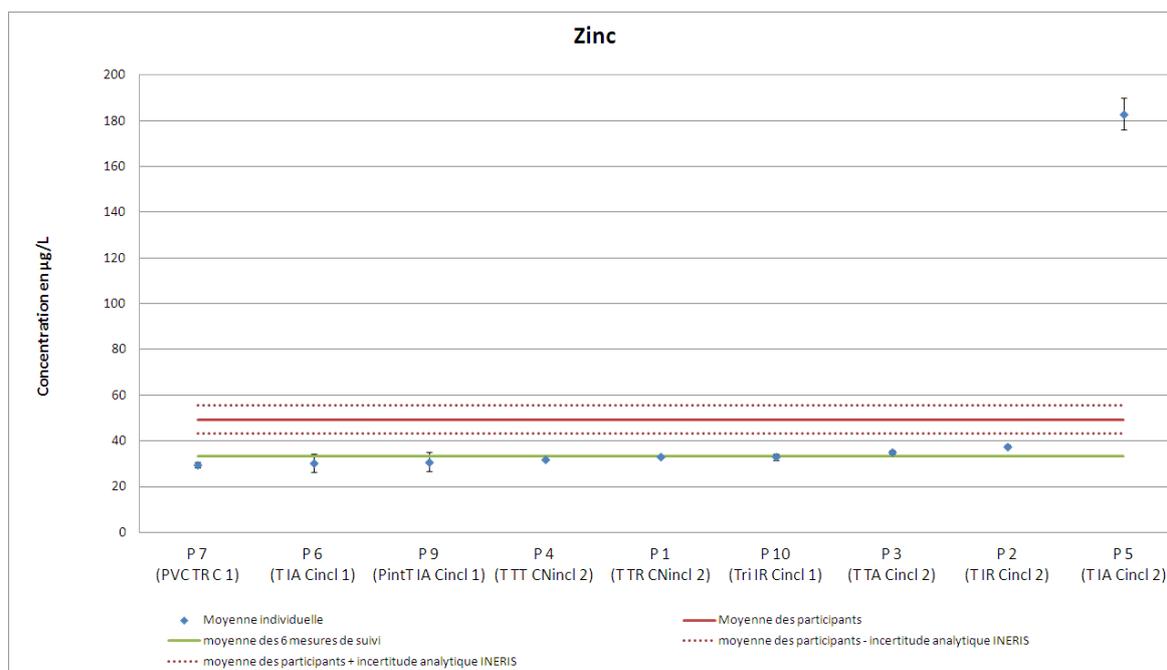


Figure 46 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le zinc

La moyenne calculée sur les 6 suivis est de  $33,32 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $CV_R : 4,9\%$ ) (Figure 47).

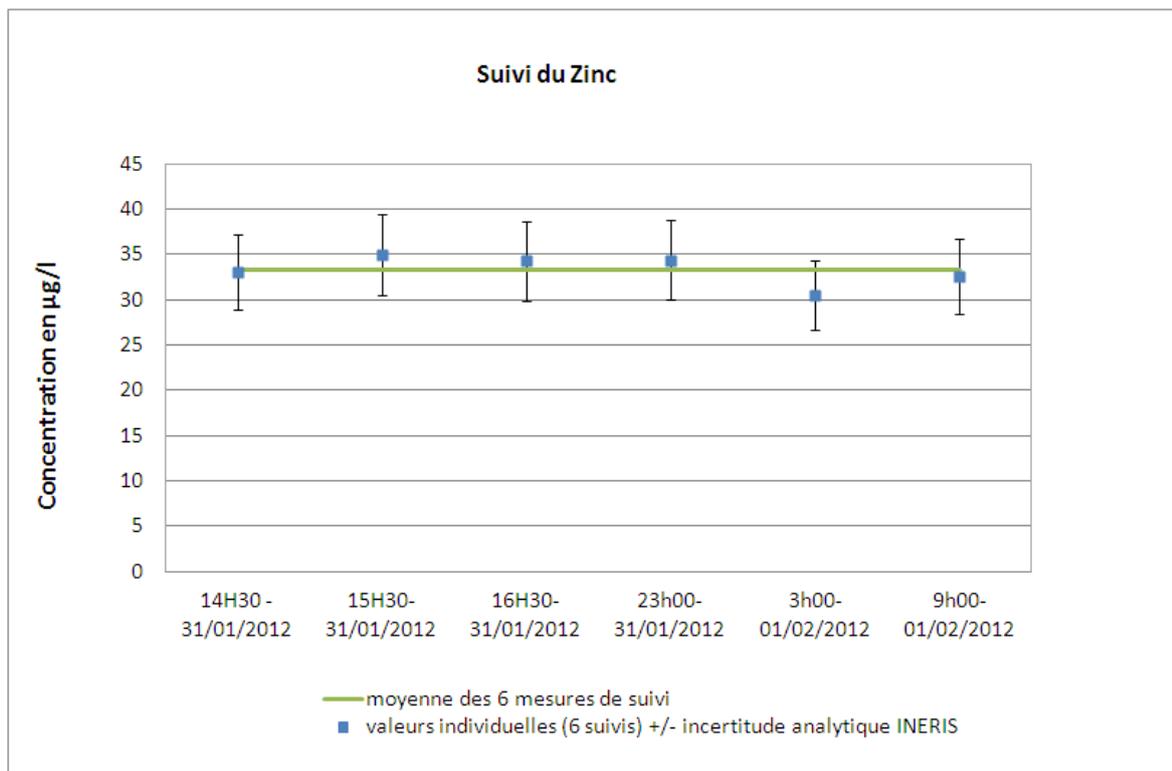


Figure 47 : Résultats des 6 mesures de suivi réalisées par l'organisateur – zinc

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- On observe une différence entre les résultats issus du suivi et les résultats des préleveurs. Toutefois, les résultats issus du suivi ponctuel sont en cohérence avec les résultats des participants (hors participant P5).
- Les valeurs obtenues par le préleveur P5 sont considérées aberrantes par le Test de Grubbs (problème de justesse). Les hypothèses émises sont : une contamination liée à l'échantillonneur (présence d'un élément en lait) ou à la procédure de nettoyage. Ce participant P5 présente une contamination en zinc dans le blanc de système de prélèvement (Figure 48).

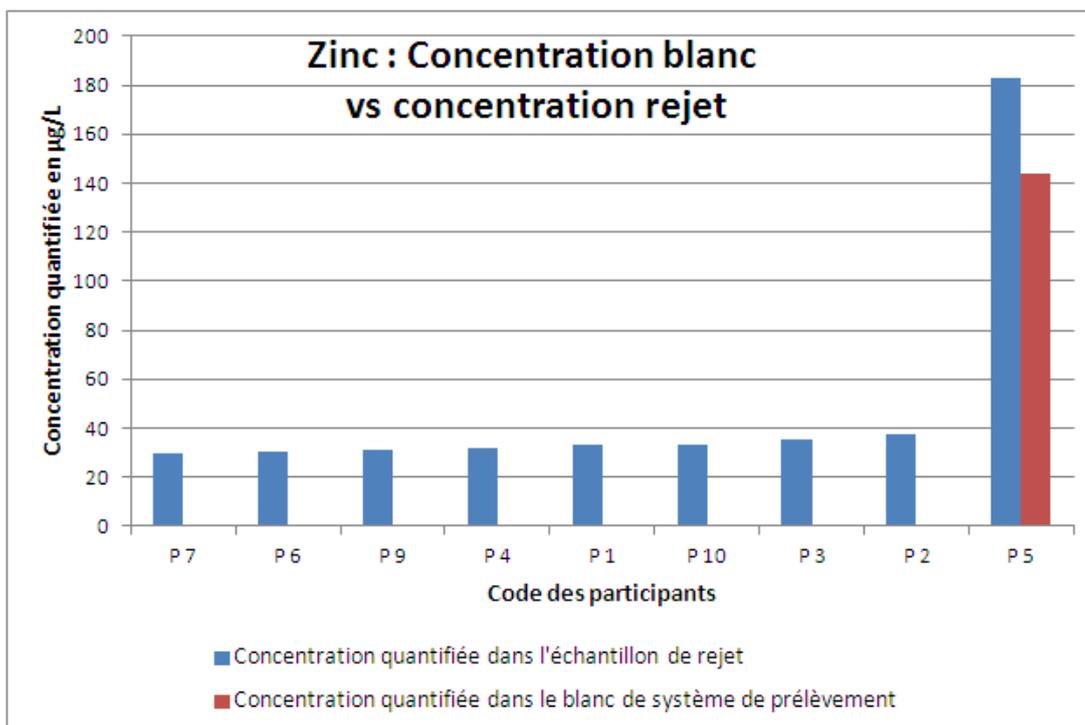


Figure 48 : Concentration de zinc dans le rejet vs de la concentration quantifiée dans le blanc

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour le zinc permet la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (Tableau 30).

Tableau 30 : Estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour le zinc

Paramètre	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Zinc	25,12%	12,70%	21,67%	74,44%

\*obtenue par la somme quadratique :  $(\text{Variabilité globale})^2 = (\text{Variabilité échantillonnage})^2 + (\text{Variabilité analytique})^2$

La variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est de l'ordre de 25 %. Dans les comparaisons interlaboratoires analytiques, la dispersion observée est en général de l'ordre de 15 % pour un niveau de concentration de 1,5 mg/l. Ceci met en évidence que la variabilité globale obtenue lors de cet essai sur site est remarquable car le niveau de concentration est moindre (50 fois plus faible).

L'exploitation statistique montre que la part relative à l'effet « échantillonnage » est prépondérante (74,44%) devant la variabilité analytique. Ceci est dû essentiellement aux résultats aberrants du participant P5.

En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les pratiques du participant P5 ont influencé de façon significative les résultats. Ce constat n'est pas surprenant. Par le passé le zinc a déjà été retrouvé à des concentrations non négligeables dans les blancs d'échantillonneur lors de la première campagne RSDE.

Les sources possibles de contamination de l'échantillon peuvent être :

- les matériaux en contact avec l'échantillon (tuyau, pièces métalliques (laiton), etc),
- la procédure de nettoyage.

## 10.11 AUTRES SUBSTANCES QUANTIFIÉES UNIQUEMENT PAR QUELQUES PARTICIPANTS

- *Plomb* :

Deux participants ont quantifiés du plomb dans le rejet collecté. La moyenne calculée est de 15,97  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'écart type est de 8,30  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{CV}_R$  : 52,0%) (Figure 49).

Le plomb n'a pas été quantifié dans le suivi réalisé par l'INERIS.

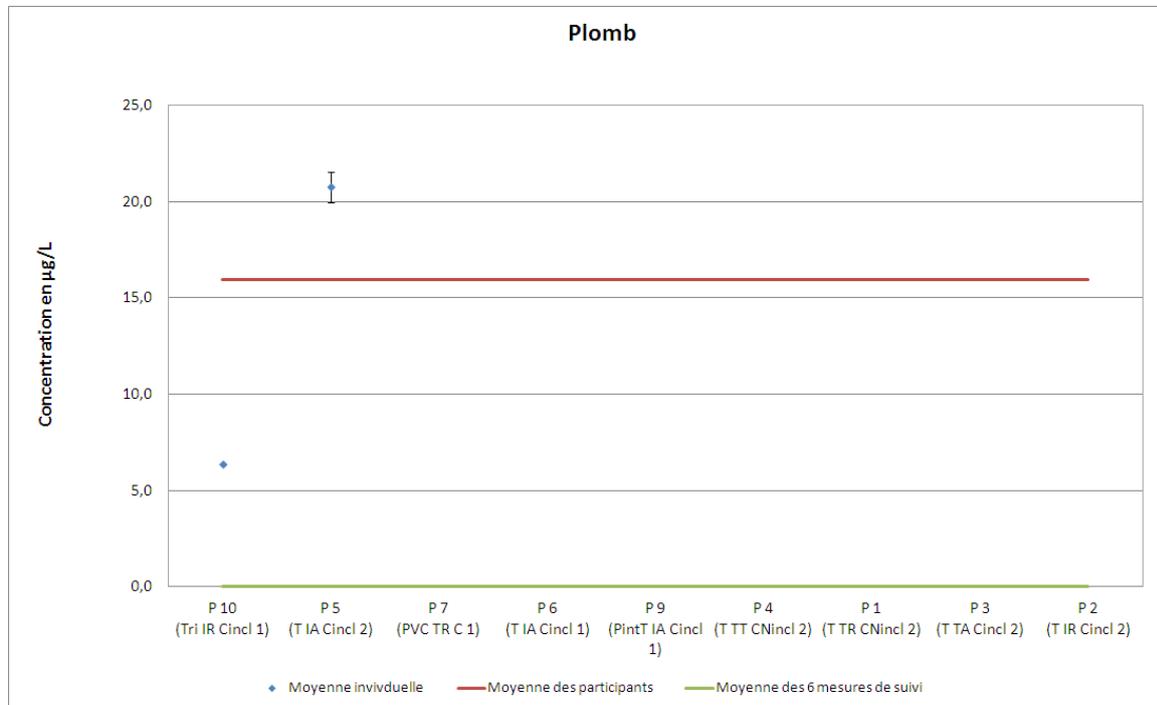


Figure 49 : Résultats obtenus par les participants et pendant le suivi pour le plomb

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- L'origine de cette contamination a déjà été mise en évidence pour le participant P5 pour les métaux suivants : cuivre et zinc. Les hypothèses émises sont : une contamination liée à l'échantillonneur ou à la procédure de nettoyage (pollution mise en évidence dans le blanc de système de prélèvement, Figure 50).
- Par contre, pour le participant P10, aucune concentration n'a été quantifiée dans le blanc de système de prélèvement. Ce participant P10 quantifie du plomb dans un seul de ces flacons (teneur mesurée 6,4  $\mu\text{g}/\text{l}$ , concentration 3 fois supérieure à la limite de quantification analytique (1,6  $\mu\text{g}/\text{l}$ )).

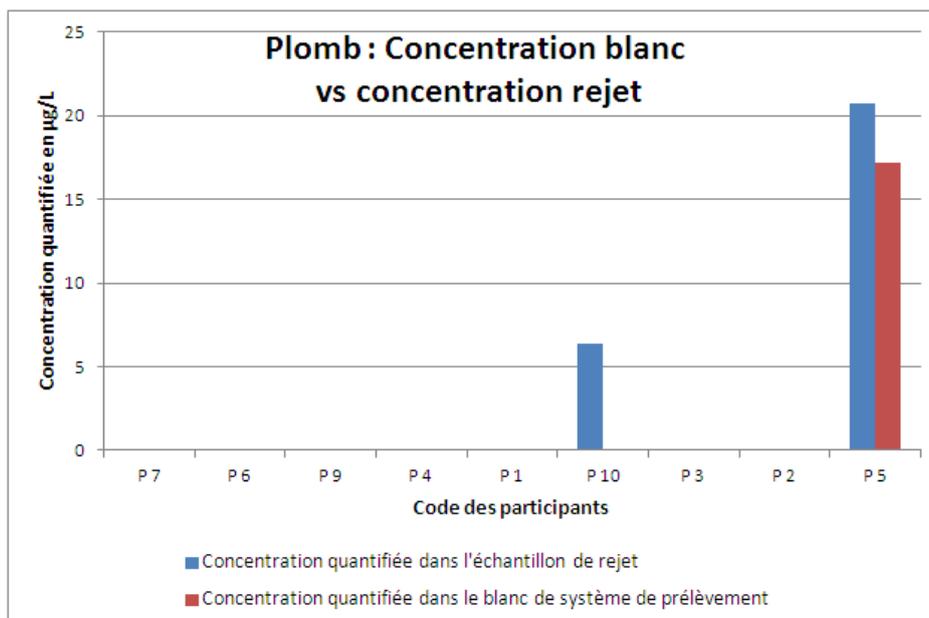


Figure 50 : Concentration de plomb dans le rejet vs de la concentration quantifiée dans le blanc

## 10.12 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS DES MÉTAUX

Dans le cadre de cet essai, la variabilité globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage + analyse) est relativement faible pour les paramètres suivants : strontium, cuivre, manganèse et rubidium. Elle est comprise entre 2,81% (rubidium) et 19,20% (cuivre).

La variabilité globale pour les autres métaux (fer, zinc et titane) oscille entre 25,12% (zinc) et 71,09% (fer). Cette variabilité est due à l'effet de valeurs aberrantes P9, P6, P7 pour le fer, P9, P7, P3 pour le titane et P5 pour le zinc. Pour le zinc et le titane, cette variabilité globale peut également s'expliquer par les faibles concentrations quantifiées dans le rejet (concentration de l'ordre de 2 fois la limite de quantification). Par contre, pour le fer, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) est non négligeable. Elle est de 71% et les concentrations quantifiées sont environ 100 fois plus élevées que la limite de quantification (20 µg/l).

Pour le fer et à ces niveaux de concentration (1600 µg/l), la part relative à l'effet « échantillonnage » est plus importante que la part relative à l'analyse. Elle représente plus de 99% de la part globale de la variabilité. Ce constat rejoint les résultats mis en évidence pour le zinc et le titane.

Quant aux autres métaux (strontium, rubidium et manganèse), la part relative à l'analyse est prépondérante voire quasi-totale. Ces mêmes observations ont été faites pour le strontium, lors de l'essai collaboratif plan d'eau.

L'origine de la forte contribution de la variabilité « échantillonnage/ conditionnement » par rapport à la variabilité globale semble fortement liée à une contamination du système de prélèvement. Ceci a été confirmé par les résultats des blancs de systèmes de prélèvement (§ 10.2) et la quantification de métaux (cuivre, zinc, plomb) par uniquement un préleveur pour exemple.

Afin de maîtriser cette variabilité « échantillonnage / conditionnement », il est fortement rappelé et recommandé comme décrit dans le Guide Technique Opérationnel :

- De privilégier des matériaux plastiques inertes ;
- De bannir toutes pièces métalliques (laiton par exemple) en contact avec l'échantillon ;

- D'utiliser pour le nettoyage du système de prélèvement des réactifs de qualité adaptée aux limites de quantification et exempt de contaminants (quid de la soude ?) ;
- D'utiliser des gants nitrile pour l'étape de réalisation du blanc de système de prélèvement. Les gants poudrés sont connus comme relargant du zinc.

## **11 PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES DE TERRAIN**

En amont de l'essai sur site, chaque participant a accepté de répondre à un questionnaire donné en annexe 5 concernant la mesure des paramètres physico-chimiques.

Ce questionnaire a permis de faire un bilan sur

- l'appareillage utilisé,
- l'accréditation des participants,
- les conditions de l'ajustage des appareils.

### **11.1 TYPE D'APPAREILLAGE**

Conformément au cahier des charges établi lors de la présentation de l'essai inter-laboratoires, les participants ont mesuré :

- La température : résultat à donner avec 1 chiffre après la virgule,
- La conductivité corrigée à 25°C : en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , résultat à donner avec 1 chiffre après la virgule,
- Le pH : en unité pH, résultat à donner avec 2 chiffres après la virgule.

Le Tableau 31 ci-après fait le bilan des appareils utilisés par les participants lors de l'essai collaboratif.

*Tableau 31 : Appareillage de mesure de pH, de conductivité et de température mis en œuvre lors de l'essai*

Participants	Marques	Type de sonde		
		pH	Conductivité	Température
1	WTW 350 multiparamètres	Sentix 41	Tétracon 325	Résistance métallique
2	Acteon 3000	Aqua	Aqua	Thermomètre RS 1313*
3	WTW	Sentix 41	Tétracon 325	Intégrée à Sentix 41
4	ODEON	SN - PPHRA - 0277	SN - PC4EA - 0179	SN - PPHRA - 0277
5	WTW 340	Sentix	Tétracon 325	Sonde température Sentix ou Tetracon
6	YSI	quatro	quatro	Quatro
7	ODEON	non renseigné	non renseigné	non renseigné
9	HACH	Potentiomètre	Potentiomètre	Pt 100
10	WTW multiline P4	non renseigné	non renseigné	non renseigné

*\*Le participant 2 a mis en œuvre un thermomètre distinct de la sonde multiparamètres*

Lors de l'essai sur le terrain, sur les 9 préleveurs, 4 ont utilisé du matériel de marque WTW et 6 préleveurs ont utilisé des sondes multi paramètres.

## 11.2 ACCRÉDITATION POUR LES MESURES *IN SITU*

L'accréditation pour les mesures sur site n'était pas une obligation jusqu'en 2011. Toutefois, depuis la transcription de la directive 2009/90/CE<sup>42</sup> en droit français (arrêté du 27 octobre 2011<sup>43</sup>), toutes les analyses doivent être accréditées (y compris les mesures *in situ*).

Au moment de l'enquête réalisée en novembre 2011, tous les participants n'étaient pas accrédités. 6 participants étaient accrédités pour les mesures *in situ* dont 6 pour le pH, 5 pour la conductivité, 4 pour l'oxygène dissous, 3 pour la température, 1 pour le chlore libre et le chlore total, 1 pour la turbidité ; aucun n'était accrédité pour la mesure du rédox. Le détail est présenté dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Reconnaissances des organismes sur les mesures *in situ* en date de novembre 2011

	pH	Conductivité	Oxygène dissous	Rédox	Autres
P1	Oui	Oui	Oui	Non	Non
P2	Oui	Oui	Non	Non	Température
P3	Oui	Oui	Oui	Non	Non
P4	Non	Non	Non	Non	Non
P5	Non	Non	Non	Non	Non
P6	Non	Non	Non	Non	Non
P7	Non	Non	Non	Non	Non
P8	Oui	Non	Non	Non	Température
P9	Oui	Oui	Oui	Non	Non
P10	Oui	Oui	Oui	Non	Température / chlore libre et total / turbidité

## 11.3 PRATIQUES D'ÉTALONNAGE ET DE VÉRIFICATION DES APPAREILS

Les 10 organismes disposent de procédures d'étalonnage et/ou de vérification pour les appareillages de mesures (pH, conductivité, température) :

- 9 participants ont déclaré qu'elles sont facilement accessibles au préleveur sur le site,
- 7 organismes disposent de procédures de maintenance pour l'ensemble des appareillages de mesures.

---

<sup>42</sup> DIRECTIVE 2009/90/CE DE LA COMMISSION du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux

<sup>43</sup> 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

9 organismes ajustent leurs appareils en laboratoire, 1 organisme ajuste ses appareils sur site. L'ajustage concerne notamment :

- la mesure de pH (7),
- la conductivité (3).

8 participants annoncent ajuster leurs appareils avec des solutions raccordées :

- pH (8),
- conductivité (4)

7 organismes effectuent une vérification sur site avant lancement des mesures *in situ* et 4 effectuent une vérification après la fin des mesures *in situ*.

On constate que la sonde de température n'est pas toujours vérifiée alors que cette grandeur influence le pH et la conductivité et que la mesure du pH doit être donnée avec la température.

La notion de raccordement n'est pas toujours bien connue des préleveurs.

L'ajustage est généralement mis en œuvre de la façon suivante :

- Pour le pH : 7 participants ajustent leur sonde de mesure de pH avec au moins 2 solutions tampons. 2 participants effectuent un ajustage en 3 points. Pour 8 participants, l'ajustage est effectué à une température comprise entre 20 et 25°C, un participant réalise son ajustage sur le terrain.

- Pour la conductivité : 6 participants effectuent l'ajustage de la sonde de conductivité en 1 point de concentration compris entre 501 et 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à environ 25°C.

3 participants effectuent l'ajustage de la sonde de conductivité en 2 points de concentration compris entre 0 et 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à environ 20°C.

Un participant réalise son ajustage sur le terrain.

- Pour la température : un participant réalise un étalonnage en 3 points : 5°C, 20°C et 40°C ; un participant déclare que les sondes température ne sont pas raccordées.

#### **11.4 DÉROULEMENT DES MESURES IN SITU LORS DE L'ESSAI (PH, CONDUCTIVITÉ, TEMPÉRATURE)**

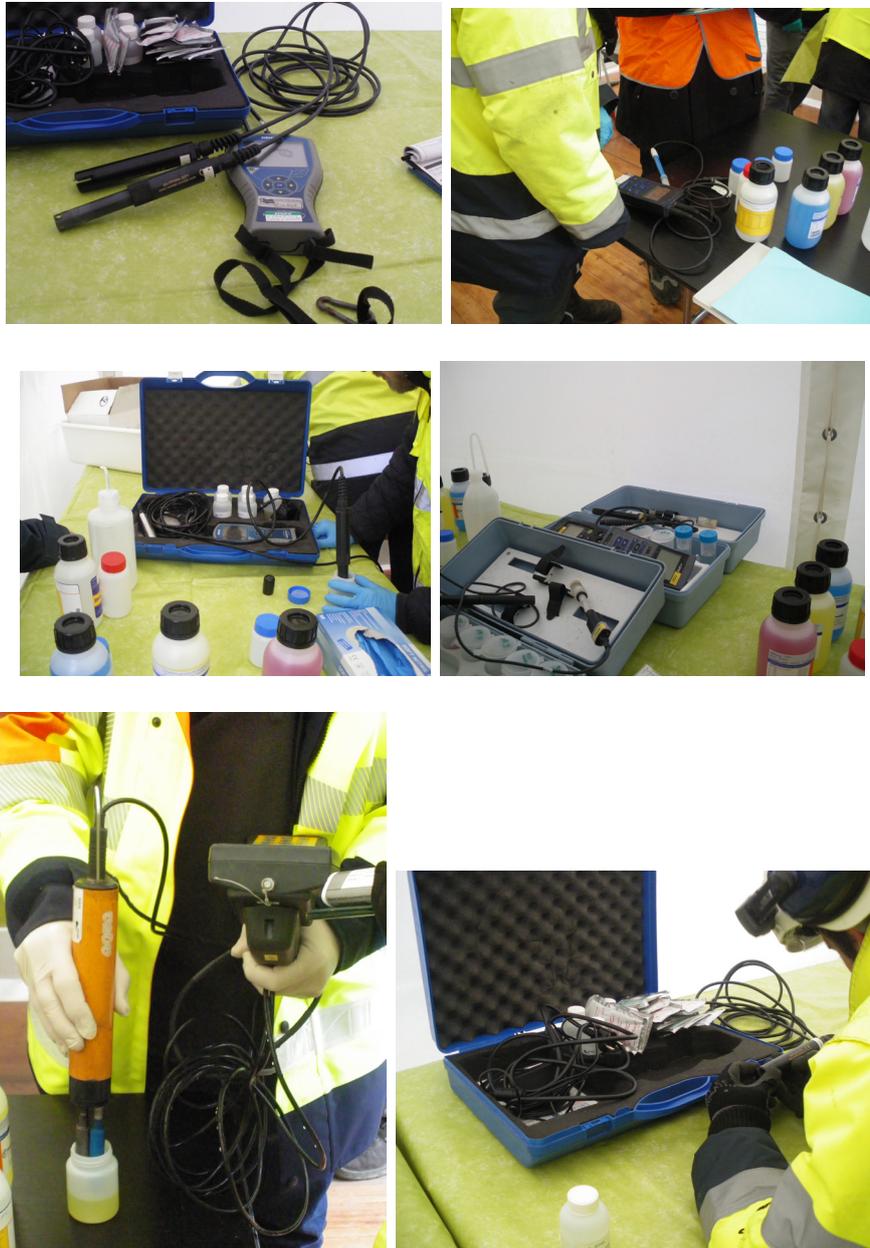
L'évaluation métrologique des appareils de mesures des paramètres *in situ* a été réalisé le 31/01/2012, entre 14h00 et 16h00.

Le programme s'est déroulé en 4 étapes :

- Etape 1 réalisée sous la tente (Figure 51): chaque participant a vérifié ses appareils de terrain à partir de solutions étalons fournies par l'INERIS :
  - Solution pH  $7,000 \pm 0,010$  à 20°C (traçabilité NIST) ;
  - Solution de conductivité :  $1413 \mu\text{S}/\text{cm} \pm 14,13$  à 25°C (traçabilité NIST).
- Etape 2 réalisée dans la piscine remplie d'eau de rejet (Figure 52): chaque participant a réalisé 5 mesures distinctes de température, de pH et de conductivité dans la piscine avec ses propres sondes ;
- Etape 3 réalisée sous la tente (Figure 51) : chaque participant a ajusté ses appareils de terrain à partir de solutions étalons fournies par l'INERIS :
  - Solution pH  $7,000 \pm 0,010$  à 20°C (traçabilité NIST)
  - Solution pH  $4,000 \pm 0,010$  à 20°C (traçabilité NIST)
  - Solution pH  $10,000 \pm 0,010$  à 20°C (traçabilité NIST)
  - Solution de conductivité :  $1413 \mu\text{S}/\text{cm} \pm 14,13$  à 25°C (traçabilité NIST).

- Etape 4 réalisée dans la piscine remplie d'eau de rejet (Figure 52): chaque participant a réalisé 5 mesures distinctes de température, de pH et de conductivité dans la piscine avec ces propres sondes.

Durant toutes ces étapes, les observateurs aidés de leur grille d'observation, ont étudié les pratiques et les matériels mis en œuvre par les participants. Ils ont consigné l'ensemble de leurs remarques et de leurs observations dans ces grilles.



*Figure 51 : Opérations d'ajustage des appareils de mesures (étapes 1 et 3)*



Figure 52 : Mesures dans le volume commun (étapes 2 et 4)

Les participants ont réalisé les mesures de solutions étalons de pH et de conductivité fournies par l'organisateur lors des étapes 1 et 3. L'ajustage des appareils s'est effectué de manière à respecter le plus possible l'ajustage habituellement réalisé par les participants mais avec les solutions étalons fournies (choix pour le pH entre 2 ou 3 étalons : pH 4, 7 ou 10).

Pour la réalisation des étapes 2 et 4, ils se sont positionnés autour de la piscine (remplie d'eau de rejet) et le début de mesures a été fixé par l'organisateur.

Les différentes étapes devaient permettre d'évaluer la répétabilité et la justesse des mesures des participants, et de raccorder ces mesures à des étalons traçables. Une incertitude de mesure issue de la reproductibilité obtenue à partir des mesures de tous les participants a pu ensuite être calculée.

## 11.5 EXPLOITATION DES MESURES *IN SITU*

### 11.6 OBJECTIF

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

### 11.7 REPRÉSENTATION GRAPHIQUE

Les résultats seront présentés sous forme d'un graphique dont un exemple type est donné à la Figure 53. Les caractéristiques de ce graphique sont les suivantes :

- En abscisse : code des participants rangés dans l'ordre croissant ;
- En ordonnée : valeur avec unité de restitution du paramètre ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $^{\circ}\text{C}$  selon le paramètre).

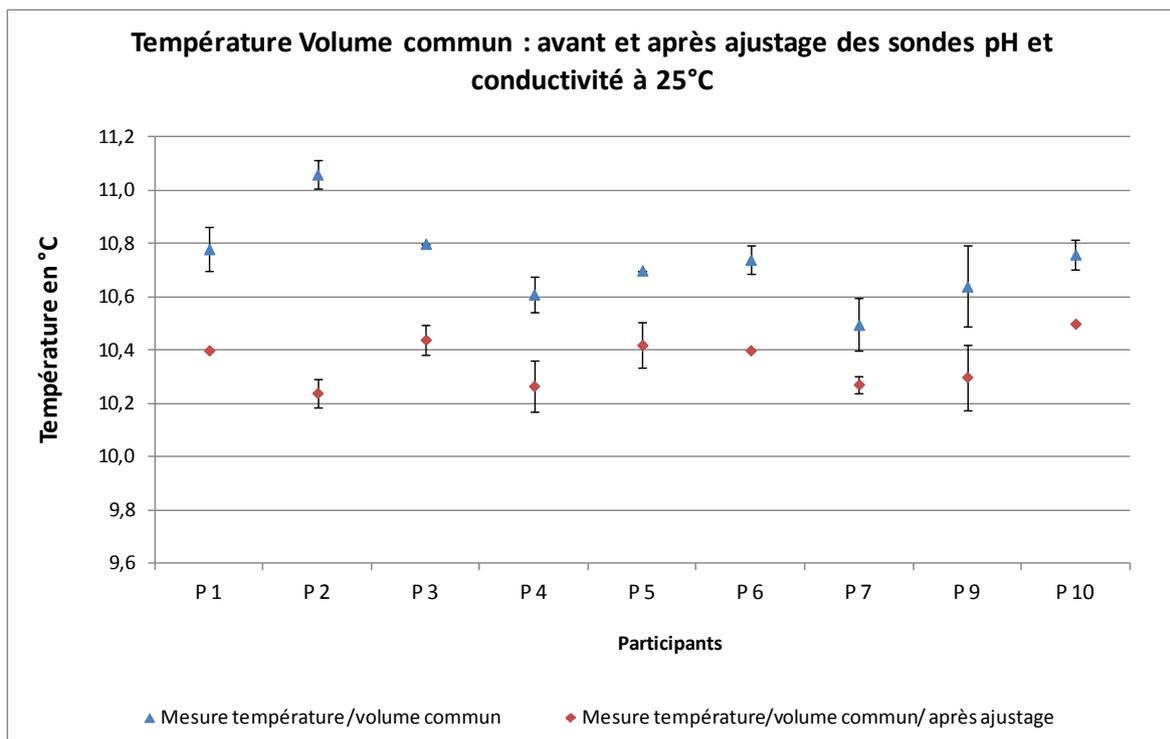


Figure 53 : Exemple de graphe pour les paramètres in situ

- Le triangle bleu : représente la valeur moyenne des 5 mesures réalisées dans un volume commun (piscine remplie d'eau de rejet) par un participant à l'étape 2.
- Le losange rouge représente la valeur moyenne des 5 mesures réalisées dans le même volume commun (piscine remplie d'eau de rejet) par un participant à l'étape 4.
- La dispersion des mesures identifiée par des barres correspond à l'écart type des 5 mesures d'un participant.

## 11.8 EXPLOITATION STATISTIQUE

L'exploitation statistique a été effectuée à l'aide du logiciel Analyse statistique version 3.2 développé à l'INERIS pour le traitement statistique des essais inter laboratoires analytiques.

Le traitement statistique et l'interprétation des données ont été réalisés selon la norme NF ISO 5725-5<sup>27</sup> (§ 7.4). Le détail des calculs est présenté en annexe 11. L'incertitude ( $k=2$ ) a été estimée à partir de l'écart type de reproductibilité (2 fois l'écart type de reproductibilité).

Les résultats seront présentés sous forme d'un tableau dont un exemple type est donné dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de température réalisées dans le volume commun

	Ajustage	
	Avant	Après
Ecart-type de répétabilité (°C)	0,08	0,07
Ecart-type de reproductibilité (°C)	0,15	0,12
Incertitude ( $k=2$ ) en %	2,8%	2,3%

## 12 RÉSULTATS DES MESURES IN SITU

### 12.1 RÉALISATION DES AJUSTAGES POUR PH ET CONDUCTIVITÉ PAR LES PARTICIPANTS

Habituellement, les participants réalisent les ajustages de leur appareil au laboratoire. Mais afin d'estimer la justesse de leur mesure de pH et de conductivité, des vérifications et des ajustages ont été entrepris sur site. Tous les participants ont mesuré les mêmes solutions étalons de pH et de conductivité dans les mêmes conditions et selon leur procédure habituelle. Le Tableau 34 résume les écarts relatifs observés entre la valeur nominale des solutions étalons et la valeur mesurée par les participants.

Tableau 34: Ecarts relatifs entre la valeur nominale des solutions étalons et la valeur mesurée par les participants pour le pH et la conductivité

Participant	Etape 1 : vérification des sondes	
	□pH (7)	□/1413 µS/cm
P1	-0,14%	0,54%
P2	1,38%	<b>2,54%</b>
P3	0,08%	1,60%
P4	1,11%	-1,42%
P5	<b>1,61%</b>	<b>2,76%</b>
P6	-0,03%	-0,02%
P7	-0,97%	-0,85%
P9	<b>-1,67%</b>	0,14%
P10	-0,02%	1,65%

La vérification des sondes de pH et de conductivité réalisée le jour de l'essai (étape 1), met en évidence des écarts relativement faibles par rapport à la solution étalon. Les écarts plus importants sont observés pour :

- les participants P5 et P9 pour la sonde pH,
- les participants P2 et P5 pour la sonde de conductivité.

Il est important de préciser que les conditions de mesures des paramètres *in situ* et des vérifications métrologiques n'étaient pas très aisées face aux conditions météorologiques extrêmes observées. Il a été enregistré des températures comprises entre -1°C et 7°C. Ces conditions thermiques ne sont pas idéales pour le stockage des sondes et des solutions étalons. Pour s'en affranchir, les solutions étalons ont été conservées dans un local à température ambiante jusqu'au démarrage des contrôles métrologiques, mais toutefois, il a été noté le dysfonctionnement d'un appareillage de conductivité (P5).

Sont comparées dans les chapitres suivants, les mesures effectuées dans l'eau de rejet, pour chacun des paramètres avant et après ajustage.

### 12.2 RÉSULTATS DES MESURES DE TEMPÉRATURE

Il n'est pas effectué d'ajustage pour les mesures de températures, les termes avant et après ajustage correspondent aux étapes 1 et 3 respectivement (§ 11.4).

La mesure de température ne devant pas subir d'influence due à l'ajustage des différents paramètres, il s'agit ici de déterminer les variances de répétabilité et de reproductibilité à partir des mesures des participants.

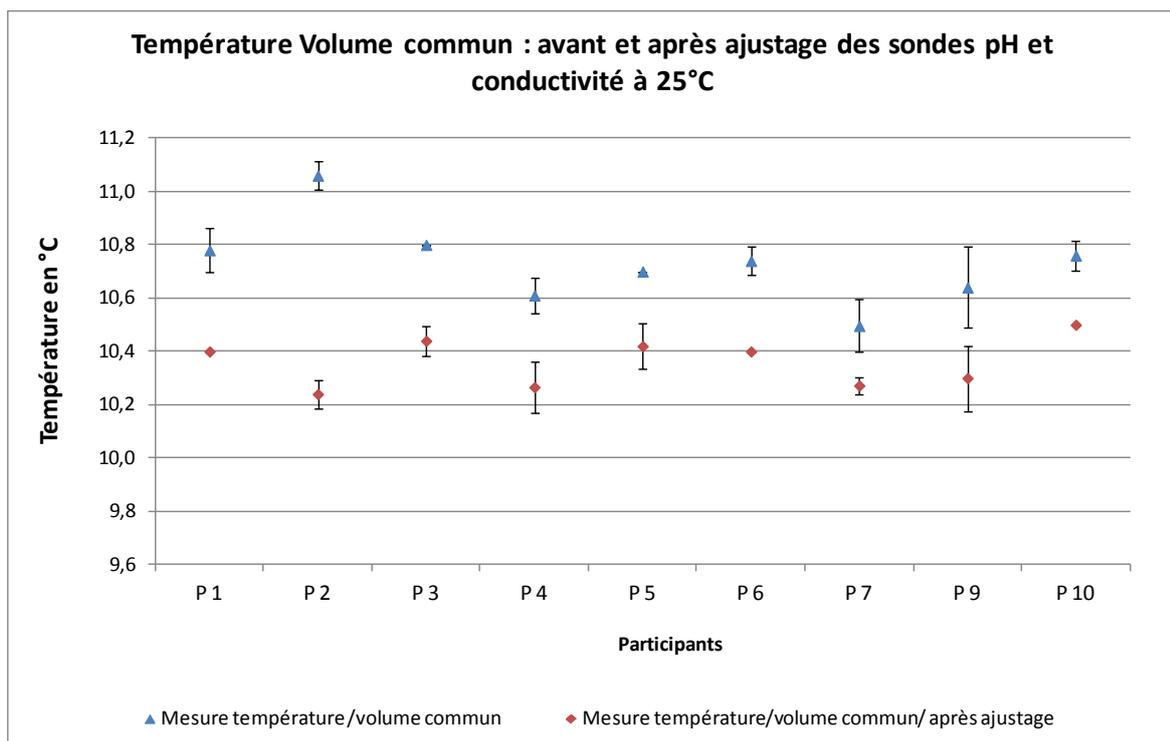


Figure 54: Résultats des mesures de températures des participants dans le volume commun

La Figure 54 représente graphiquement les résultats des mesures de températures de l'eau de rejet dans le volume commun.

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- Avant ajustage du pH et de la conductivité, les valeurs de température obtenues par le préleveur P9 sont considérées aberrantes par le Test de Cochran (problème de dispersion).
- Après ajustage du pH et de la conductivité, les valeurs de température de ce même participant P9 ne sont plus considérées comme aberrantes par le test de Cochran mais douteuses.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité et la reproductibilité des mesures « après ajustage » est meilleure que pour les mesures « avant ajustage » (Tableau 35).

Tableau 35 : Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de température réalisées dans le volume commun.

	Ajustage	
	Avant	Après
Ecart-type de répétabilité (°C)	0,08	0,07
Ecart-type de reproductibilité (°C)	0,15	0,12
Incertitude (k=2) en %	2,8%	2,3%

Après élimination des données du participant P9 (problème de dispersion), la répétabilité des mesures « avant ajustage » diminue légèrement par contre la reproductibilité des mesures augmente mais reste toutefois du même ordre de grandeur. (Tableau 35, Tableau 36).

Tableau 36: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de température réalisées dans le volume commun après élimination des valeurs avant ajustage du participant P9

	Ajustage	
	Avant	Après
Ecart-type de répétabilité (°C)	0,07	0,07
Ecart-type de reproductibilité (°C)	0,17	0,12
Incertitude (k=2) en %	3,1%	2,3%

Les observations sur site ont montré que :

- Les mesures de température sont faites avec différents types de thermomètre, mais peu de participants semblent savoir les utiliser. Les profondeurs d'immersion dans le liquide et le volume commun ne sont par exemple pas respectées sur les thermomètres à résistance métallique ;
- Le matériel de mesure *in-situ* est parfois soutenu par les câbles (possible perturbation de la transmission du signal de mesure).

### 12.3 RÉSULTATS DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ

Les résultats de la mesure de la conductivité de l'eau de rejet dans le volume commun sont donnés sur la Figure 55.

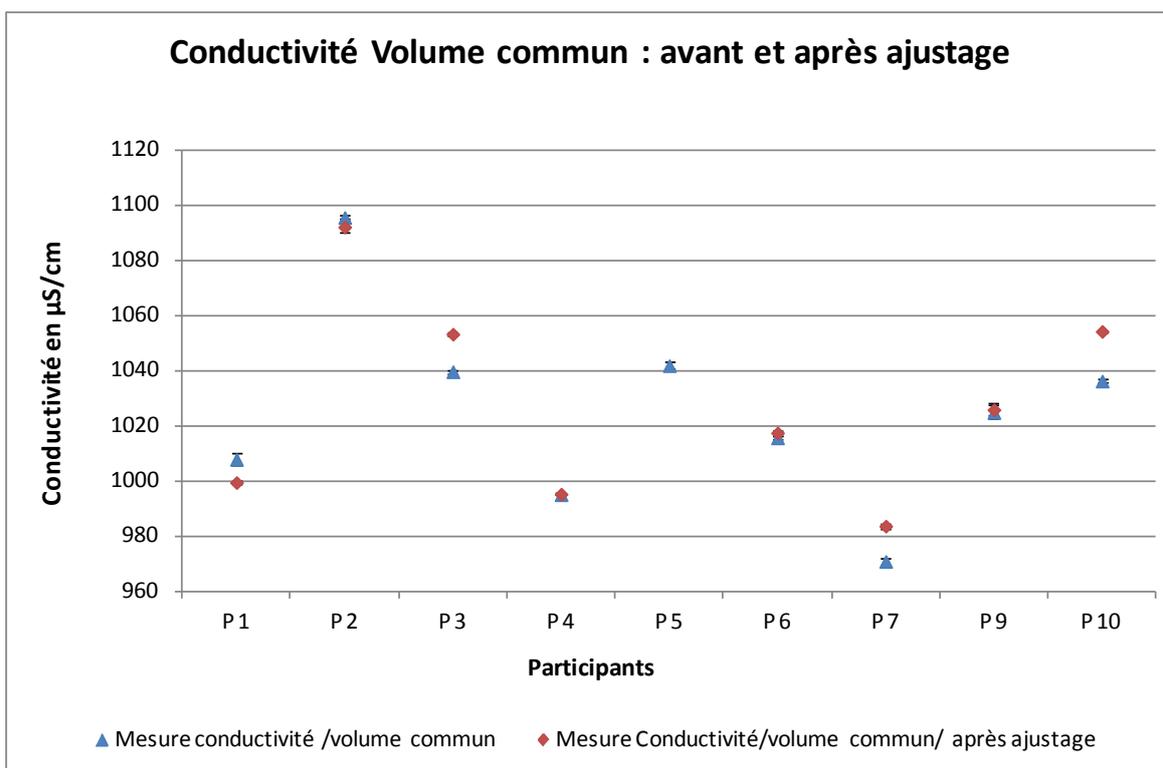


Figure 55 : Résultats des mesures de conductivité des participants dans le volume commun – conductivité lue à la température de mesure

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- Les valeurs mesurées avant ajustage oscillent entre 970  $\mu\text{S/cm}$  (P7) et 1095  $\mu\text{S/cm}$  (P2) avec une moyenne de 1023  $\mu\text{S/cm}$ . Celles mesurées après ajustage sont également comprises dans cette étendue [984  $\mu\text{S/cm}$  (P7) et 1092  $\mu\text{S/cm}$  (P2), moyenne 1027  $\mu\text{S/cm}$ ].
- Le participant P5 a rencontré des difficultés lors de l'ajustage du conductimètre. Il a précisé que sa constante de cellule était trop faible, donnant par la suite dans la solution étalon à 1413  $\mu\text{S/cm}$  à 25°C, des valeurs incohérentes.
- Les tests statistiques appliqués mettent en évidence que :
  - les valeurs obtenues par le préleveur P9, avant ajustage, sont considérées douteuses par le Test de Cochran (problème de dispersion  $CV_{\text{rép}} : 0,24\%$ ).
  - Les valeurs obtenues par le participant P2, après ajustage, sont considérées comme douteuses par le test de Cochran ; par contre le participant P9 n'est plus identifié comme douteux. L'étalonnage de la conductivité sur le site a permis de réduire la dispersion des mesures du participant P9.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité des mesures est légèrement meilleure après ajustage par contre la reproductibilité des mesures après ajustage est plus élevée. Elle est de l'ordre de 3,9% après ajustage contre 3,5% avant (Tableau 37).

*Tableau 37: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de conductivité réalisés dans le volume commun.*

	Ajustage	
	Avant	Après
Ecart-type de répétabilité ( $\mu\text{S/cm}$ )	1,36	1,34
Ecart-type de reproductibilité ( $\mu\text{S/cm}$ )	33	40
Incertitude (k=2) en %	6,5%	7,8%

Les écarts ne sont pas trop élevés cependant les pratiques suivantes observées sur le terrain peuvent avoir une influence dans la dégradation de l'incertitude observée après ajustage. Les pratiques observées ont montré que :

- Plusieurs participants avaient essuyé les sondes de conductivité (essuyage approximatif et inadapté des sondes conductivité) ;
- La présence de solutions non raccordées dans une des mallettes ;
- Certains durant l'étape de vérification et d'ajustage ont tenu dans leur main le flacon : variation de température au cours des vérifications ;
- Lors des mesures dans la piscine, peu d'opérateurs agitent naturellement et de façon adaptée leurs sondes lors des mesures (P1, P4).

## 12.4 RÉSULTATS DES MESURES DE PH

La Figure 56 regroupe les résultats des mesures de pH de l'eau de rejet obtenus par les participants.

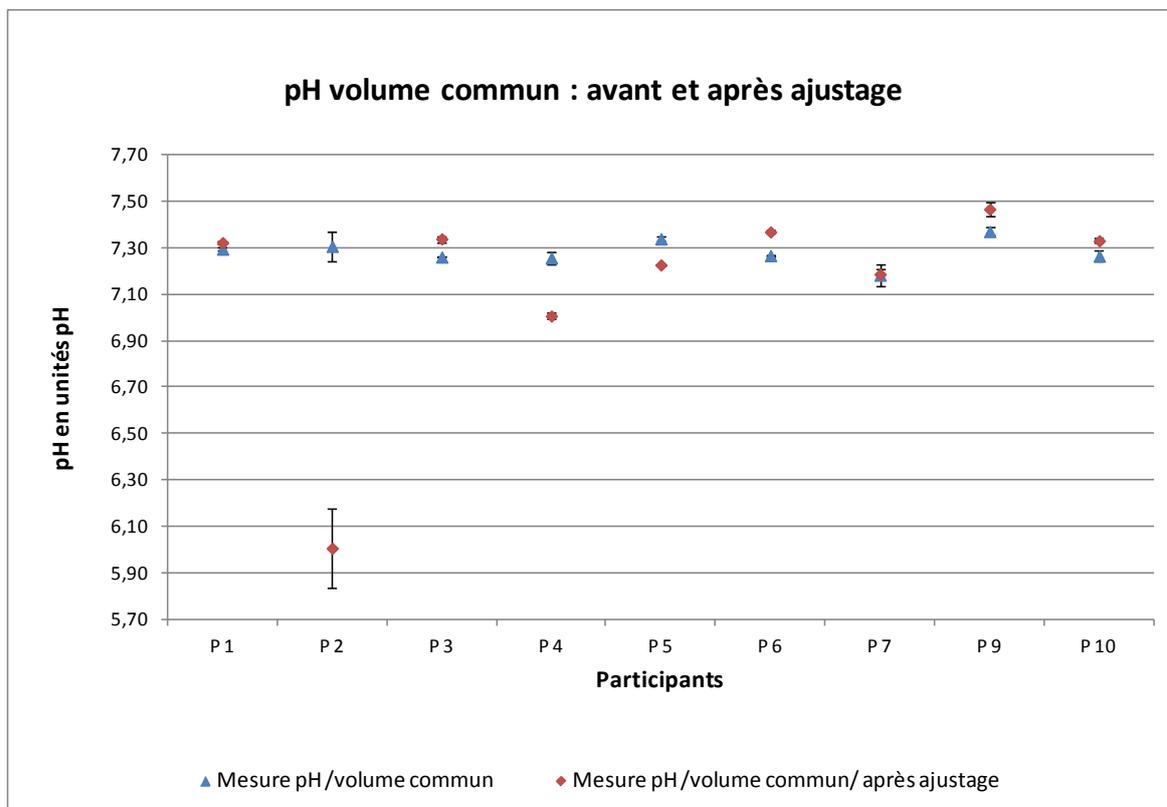


Figure 56 : Résultats des mesures de pH des participants dans le volume commun

Dans tous les cas, les observations principales sont les suivantes :

- Les valeurs mesurées avant ajustage oscillent entre 7,18 unité pH (P7) et 7,37 unité pH (P9) avec une moyenne de 7,28 unité pH. Celles mesurées après ajustage sont comprises entre 6,0 unité pH (P2) et 7,47 unité pH (P9), moyenne 7,24 unité pH].
- Les tests statistiques appliqués mettent en évidence que :
  - Les valeurs obtenues par les préleveurs P2 et P7, avant ajustage, sont considérées aberrantes par le Test de Cochran (problème de dispersion) ;
  - Les valeurs obtenues par le préleveur P4, avant ajustage, sont considérées douteuses par le Test de Cochran (problème de dispersion) ;
  - Les valeurs obtenues par le participant P2, après ajustage, restent aberrantes par le test de Cochran (problème de dispersion). Il présente également des valeurs non justes (valeur à 6,01 unité pH,  $CV_{\text{rép}} = 2,85\%$ ). Lors de l'étalonnage de son pHmètre sur site, le participant P2 avait clairement identifié un problème sur sa sonde pH. Par contre, le participant P7 n'est plus identifié comme aberrant mais douteux.

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 met en évidence que la répétabilité des mesures est légèrement meilleure après ajustage par contre la reproductibilité des mesures après ajustage est plus élevée. Elle est de l'ordre de 2,7% après ajustage contre 0,8% avant (Tableau 38).

Tableau 38: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de pH réalisés dans le volume commun.

	Ajustage	
	Avant	Après
Ecart-type de répétabilité (unité pH)	0,03	0,02
Ecart-type de reproductibilité (unité pH)	0,06	0,20
Incertitude (k=2) en %	1,7%	5,3%

Après élimination des données des participants P2 et P7 avant ajustage et des données du participant P2 après ajustage, la répétabilité, la reproductibilité et l'incertitude des mesures est moindre (Tableau 39, Tableau 38).

Tableau 39: Ecart-types de répétabilité et de reproductibilité obtenus pour les mesures de pH réalisés dans le volume commun après élimination des valeurs après ajustage du participant P2 et P7

	Ajustage	
	Avant	Après
Ecart-type de répétabilité (unité pH)	0,02	0,01
Ecart-type de reproductibilité (unité pH)	0,05	0,11
Incertitude (k=2) en %	1,4%	3,1%

Les écarts ne sont pas trop élevés cependant les pratiques suivantes observées sur le terrain peuvent avoir une influence dans la dégradation de l'incertitude observée après ajustage. Les pratiques observées ont montré que :

- Plusieurs participants ont essayé les sondes de pH ;
- Une sonde pH a été remise à sec dans son capuchon alors que la température est négative ;
- La présence de solutions non raccordées dans une des mallettes ;
- Certains durant l'étape de vérification et d'ajustage ont tenu dans leur main le flacon : variation de température au cours des vérifications ;
- 
- Lors des mesures dans la piscine, peu d'opérateurs agitent naturellement et de façon adaptée leurs sondes lors des mesures (P1, P4).

## 12.5 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS POUR LES MESURES *IN SITU*

Les ajustages ont permis de calculer les écarts de justesse. La répétition des mesures de tous les paramètres, de l'eau de rejet a permis de calculer les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité. Ces écarts-types sont un facteur constituant l'incertitude finale qui a été calculée pour chacun des paramètres.

On observe toutefois que les ajustages avec les solutions raccordées ne permettent pas de diminuer systématiquement les écarts-types de reproductibilité, ceci s'explique en grande partie de la difficulté de réaliser les ajustages sur site surtout dans les conditions extrêmes observées le jour de l'essai (température négative).

Cet essai a été un lieu d'échange important pour les préleveurs. Ils ont pu discuter et donner des retours d'expérience aussi bien sur le matériel utilisé mais aussi sur les techniques de mesures et de prélèvement. Certains préleveurs ont pu mettre en évidence des problèmes rencontrés avec leur appareil de mesure et ont essayé d'identifier les origines.

Pour conclure, les pratiques observées ont mis en évidence un manque de maîtrise de ces mesures (absence d'agitation adaptée durant la mesure, conservation des sondes à sec, présence de solutions étalons non raccordées). Il serait nécessaire que les opérateurs soient sensibilisés aux caractéristiques, au fonctionnement, à la maintenance et à la vérification de leurs appareillages afin de vérifier sur site les sondes de mesure et d'être capable de détecter d'éventuelles dérives.



## **13 CONCLUSIONS GÉNÉRALES DE L'ESSAI**

Dans le cadre des actions du laboratoire AQUAREF, l'INERIS a organisé, en collaboration avec le LNE, un essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des micropolluants du 30 janvier au 1<sup>er</sup> février 2012. Cet essai s'est déroulé sur la station d'épuration de Boissettes, appartenant à la Communauté d'Agglomération Melun Val de Seine et exploité par VEOLIA.

Il a permis pour la première fois en France de rassembler 9 équipes de préleveurs sur un même site sur la thématique de l'échantillonnage et des mesures physico-chimiques sur eau de rejet.

L'objectif de cet essai collaboratif, à vocation d'amélioration des pratiques était de vérifier que les pratiques de prélèvement automatisé en rejet canalisé relatives aux recommandations émises dans le guide technique opérationnel sont appliquées, ainsi que de mettre en relief les bonnes pratiques de prélèvement en vue de renforcer le guide technique opérationnel, les consignes et/ou les documents normatifs.

Par ailleurs, cet essai avait également un objectif d'acquisition de données afin de connaître l'influence des pratiques d'échantillonnage sur la dispersion des résultats de mesure. Ces données ont permis de réaliser les premières estimations de la variabilité liées à l'échantillonnage.

Ce type d'essai fut une occasion unique pour les préleveurs en eau de rejet de comparer et d'échanger sur leurs pratiques. Cette opération, a été en particulier appréciée au travers de la reconnaissance de leur métier et en tant que moyen, pour eux, de montrer leur compétence sur le terrain.

L'observation des pratiques des opérateurs sur les aspects relatifs à l'échantillonnage et au conditionnement des échantillons a permis de mettre en évidence que :

- Quelques pratiques observées devraient être proscrites afin principalement de limiter les risques de contamination des échantillons comme :
  - fumer durant les opérations de prélèvements ;
  - porter des gants inadaptés (tel que gants en latex et gants vinyle/ nitrile poudrés) ;
  - ne pas protéger les organes de prélèvement (tuyau neuf laissé par terre) et des flacons destinés à l'analyse (flacons d'échantillon ont été laissés à l'air libre par -5°C) ;
  - ne pas sélectionner des matériaux appropriés pour la recherche des micropolluants (nature des tuyaux).
- Certains systèmes d'homogénéisation et pratiques sont à modifier :
  - le système d'agitation ne semble pas toujours efficace (diamètre du mobile trop faible, absence d'inclinaison, absence de support d'agitation)
- Il est fortement conseillé de réaliser des contrôles qualité sur l'échantillonnage notamment des blancs de système de prélèvement et d'adapter son matériel en fonction des paramètres recherchés.

Les résultats relatifs aux paramètres physico-chimiques de terrain ont montré la difficulté d'ajuster les appareillages sur site sous des conditions météorologiques extrêmes (températures extérieures aux alentours de 0°C). Toutefois, il est nécessaire de vérifier les sondes de mesure sur site afin de détecter d'éventuelles dérives. Les pratiques observées ont mis en évidence un manque de maîtrise de ces mesures (absence d'agitation adaptée durant la mesure, conservation des sondes à sec, présence de solutions étalons non raccordées). Il serait nécessaire que les opérateurs soient sensibilisés aux caractéristiques, au fonctionnement, à la maintenance et à la vérification de leurs appareillages afin de vérifier sur site les sondes de mesure et d'être capable de détecter d'éventuelles dérives.

En ce qui concerne les données quantitatives des paramètres chimiques obtenues pour les prélèvements réalisés par les participants, il en ressort une impression que les opérations d'échantillonnage effectuées dans de bonnes conditions (applicabilité du guide technique opérationnel) ont un impact plus faibles que les opérations d'analyse sur les résultats de la mesure pour la majorité des paramètres étudiés.

Pour les paramètres de caractérisation, il a été observé que :

- La variabilité globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage + analyse) est relativement faible pour les paramètres suivants : COT, nitrates et nitrites. Elle est comprise entre 4 % et 7 %.
- La variabilité globale pour les paramètres azote ammoniacal et matières en suspension oscille entre 14 % (ammonium) et 16 % (MES). Ces variabilités globales sont relativement faibles au regard des dispersions observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques sur ces paramètres aux mêmes niveaux de concentration.
- Par contre, pour le paramètre phosphore total, paramètre couramment recherché dans les rejets industriels ou urbains, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) est plus importante (37 %) que les variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques (26 %).

Pour les composés organo-volatils et les BTEX, il a été observé que :

- La variabilité globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage + analyse) semble très importante : 66 % pour le toluène, 90% pour le chloroforme et 244 % pour le (m+p) xylène. Toutefois, il faut garder à l'esprit que les niveaux de concentrations retrouvés dans le rejet sont très faibles et voisins des limites de quantification et que les variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques réalisées sur ces mêmes paramètres sont en général de l'ordre de 30 à 40% pour des niveaux de concentrations de l'ordre de la dizaine de µg/L. La variabilité globale obtenue, dans le cadre de cet essai, pour le toluène est donc remarquable.
- Pour ces composés et à ces niveaux de concentration (valeurs proches des limites de quantification (0,03 µg/l), la part relative à l'effet « échantillonnage » reste plus importante que la part relative à l'analyse. Elle représente plus de 55 % de la part globale de la variabilité pour le chloroforme et les xylènes. Cette variabilité liée à l'échantillonnage est essentiellement due à quelques participants qui rencontrent des contaminations (cas pour le toluène et les xylènes). Par contre, les résultats des autres participants sont peu dispersés indiquant une « absence » d'effet significatif sur l'échantillonnage hormis pour le chloroforme pour lequel des dispersions plus aléatoires sont observées.
- Les sources potentielles identifiées au cours de l'essai et pouvant expliquer les résultats aberrants de certains participants sont :
  - Pour les xylènes : le stockage du matériel près d'une source d'essence (bidon d'essence, groupe électrogène), la fumée de cigarettes mais également la nature des matériaux mis en œuvre dans le système d'échantillonnage.

- Pour le chloroforme, du fait de ses propriétés intrinsèques, il est sensible à toute perturbation (bullage, homogénéisation brutale), et peut se volatiliser lors de l'étape de conditionnement et de distribution dans les flacons destinés à l'analyse.

Pour les métaux :

- la variabilité globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage + analyse) est relativement faible pour les paramètres suivants : strontium, cuivre, manganèse et rubidium. Elle est comprise entre 3 % (rubidium) et 19 % (cuivre).
- La variabilité globale pour les autres métaux (fer, zinc et titane) oscille entre 25 % (zinc) et 71 % (fer). Cette variabilité est due à l'effet de valeurs aberrantes. Pour le zinc et le titane, cette variabilité globale peut également s'expliquer par les faibles concentrations quantifiées dans le rejet (concentration de l'ordre de 2 fois la limite de quantification). Par contre, pour le fer, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) est non négligeable. Elle est de 71% et les concentrations quantifiées sont environ 100 fois plus élevées que la limite de quantification (20 µg/l).
- La réalisation de blancs de système de prélèvement a mis en évidence une contamination dans un système de prélèvement. Cette contamination concernait plusieurs métaux (entre autres : cuivre, plomb et titane) et les concentrations retrouvées étaient loin d'être négligeables.

Dans l'optique d'une interprétation plus large des résultats, hors du cadre de l'essai, il conviendrait de prendre en compte les points suivants :

- La faible concentration en matières en suspension de l'effluent (environ 6 mg/l) n'a pas permis de vérifier la performance et la capacité des systèmes d'agitation ;
- Les conditions météorologiques extrêmes ne permettant pas de vérifier la conservation des échantillons durant l'étape de prélèvement et le transport ;
- Les conditions imposées et cadrées durant l'essai (zone de prélèvement imposée, longueur du tuyau d'aspiration imposée et le programme d'échantillonnage imposé (volume imposé, durée imposée, asservissement au temps imposé)).

Compte tenu de ces considérations, les résultats quantitatifs de cet essai n'ont pas vocation à être généralisés. Le cadrage de l'essai et le choix du site font que les résultats obtenus peuvent être considérés comme contrôlés.

Cependant, la mise en œuvre des recommandations proposées dans ce rapport et notamment l'application de contrôles qualité sur l'échantillonnage notamment des blancs de système de prélèvement et l'adaptation du matériel en fonction des paramètres recherchés permettront d'améliorer les résultats obtenus lors de la réalisation des prélèvements en rejets canalisés.

Au regard de ces résultats la mise à jour du guide opérationnel ne semble pas nécessaire, l'ensemble des points présentés ci-dessus (hormis les mesures *in situ*) étant déjà intégrés dans la version actuelle.

Par contre, la mise en place de formation sur les mesures *in situ* semble à renforcer.



## **14 PERSPECTIVES**

Ce type d'essai très peu répandu jusqu'à présent a apporté des informations nouvelles et importantes concernant les pratiques d'échantillonnage en eau de rejet et la variabilité des résultats. Il a permis également des échanges et des discussions techniques entre équipes de préleveurs.

Ce type d'actions contribue à améliorer la qualité des échantillonnages réalisés dans le cadre des actions de recherche et de réduction des substances dangereuses dans les rejets industriels ou urbains (formation, assurance qualité, ...).

Il reste cependant que le coût de ce type d'essais est important. Il ne nous semble pas qu'ils aient vocation à devenir des essais de routine de type « essais d'aptitude » (par exemple à vocation réglementaire) comme cela peut exister dans le domaine des analyses de laboratoire.

Les perspectives de ce type d'essai devraient plutôt être orientées vers des problématiques techniques bien spécifiques avec un objectif de collaboration et d'échange afin d'améliorer la qualité globale des données acquises au niveau national et de mettre à jour les guides. Ainsi, certaines difficultés concrètes dont font régulièrement part les DREAL, les Agences de l'eau concernant la surveillance de certaines substances dans les rejets (autosurveillance, surveillance pérenne), pourraient être la base d'organisation de tels essais. Dans ce cadre, les deux aspects « échantillonnage » et « analyse » pourraient être envisagés au sein d'un même essai. Il suffirait pour cela de prolonger le type d'essai décrit dans ce rapport par l'envoi d'échantillons ou étalons de contrôle envoyés aux laboratoires participants à la suite de la campagne d'échantillonnage. L'objectif serait d'apporter une solution aux problèmes identifiés et de cibler les opérations critiques entre l'échantillonnage et l'analyse.

Ainsi compte tenu des résultats obtenus, d'autres types d'essais pourraient être envisageables, notamment :

- **Les familles de molécule à suivre** : Dans les années à venir, l'évaluation des tendances à la hausse ou à la baisse des concentrations de polluants ainsi que la mesure des effets de certaines mesures de gestion vont très certainement devenir des enjeux majeurs de la surveillance. Là encore, le choix des substances ou des contextes devrait être fait avec les gestionnaires afin de concentrer les efforts sur les substances les plus pertinentes comme les micropolluants (pesticides, PCB, HAP, Phtalates, alkylphénols). L'échéance 2015 pour le respect du bon état écologique des rivières communautaires et française approche. Pour cela, les réseaux de surveillance doivent fournir des résultats extrêmement fiables, que seuls des protocoles rigides et bien structurés sur les prélèvements garantiront cette fiabilité.
- **L'élargissement à d'autres participants** :
  - Au niveau français, notamment pour les industriels ou exploitants qui s'engagent actuellement dans une surveillance pérenne sur les micropolluants et où les précautions d'échantillonnage ne sont pas encore bien connues. Cela peut entraîner une forte incertitude sur les résultats, qui peuvent faire l'objet de l'attention des décideurs.
  - Compte tenu de la forte réussite des essais qu'AQUAREF mène depuis plusieurs années, un essai pourrait être effectué, au niveau européen, avec la participation de plusieurs acteurs de différents pays.

- **Le choix du site** : L'essai décrit dans ce rapport a été organisé en sortie de station d'épuration où les teneurs rejetées en micropolluants sont très faibles (de l'ordre du ng/l) et où l'on constate l'absence de matières en suspension et de graisses etc. L'organisation d'un essai collaboratif sur le même principe que celui-ci mais sur un site dont les effluents présentent une teneur en MES de l'ordre de 250 mg/l pourrait apporter des informations complémentaires (validation de l'étape d'homogénéisation), et ceci d'autant plus que ce type d'effluent représente environ 20% des sites étudiés dans le cadre du RSDE.
- **La formation du métier de préleveur** : les observations sur les pratiques d'échantillonnage mettent en avant la nécessité de poursuivre la formation des préleveurs et d'insister sur les mesures *in situ*.

## 15 LISTE DES ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Visite préliminaire de la Station d'Épuration de Boissettes	2
Annexe 2	Paramètres quantifiés dans le rejet terminal de la station d'épuration de Boissettes en date du 8 novembre 2011	4
Annexe 3	Annonce : Essai collaboratif d'intercomparaison des systèmes de prélèvements automatiques en rejet canalisé	1
Annexe 4	Organismes potentiellement intéressés par l'essai collaboratif d'intercomparaison	3
Annexe 5	Enquête type envoyée aux participants sélectionnés	3
Annexe 6	Liste des observateurs lors de l'essai collaboratif d'intercomparaison	1
Annexe 7	Grille d'observation type à compléter par les observateurs	8
Annexe 8	Programme de l'essai collaboratif d'intercomparaison	2
Annexe 9	Attribution observateur / participant	1
Annexe 10	Observations liées aux opérations de prélèvements	11
Annexe 11	Algorithmes statistiques	4
Annexe 12	Données brutes et approche robuste des résultats Substances	1
Annexe 13	Estimation des variabilités liées à l'échantillonnage	2
Annexe 14	Données brutes et approche robuste des résultats Paramètres physico-chimiques <i>in situ</i>	1



## **ANNEXE 1**

---

Visite préliminaire de la Station d'Épuration de Boissettes (77)  
du 8 Novembre 2011



CR référencé DRC-11-117810-12031A

**OBJET : FAISABILITÉ DE L'ESSAI INTERCOMPARAISON REJET CANALISÉ SUR LE SITE DE LA STEP DE BOISSETTES (77)**

Participants :

VEOLIA : BONANSEA, Anne-Laure ; COUSTATI, Christian ; JAPIOT, Katia ; ZIEBA, Jean-Luc

INERIS : BLANQUET, Jean-Pierre; FERRET, Céline; LEPOT, Bénédicte.

Les points abordés au cours de cette réunion ont été :

**1. Participation de VEOLIA à l'essai d'intercomparaison**

A ce jour 10 participants sont inscrits dont le Centre d'analyses environnementales de VEOLIA. VEOLIA Eau Ile de France souhaite également participer à l'essai du fait de leur contribution en tant que fournisseur du site. La liste des participants sera donc étendue à 11.

**2. Plan de prévention**

- ✓ La liste des personnes (participants, observateurs, visiteurs) complétée de leur statut et du nom de leur organisme sera transmise à VEOLIA en vue d'élaborer le(s) plan(s) de prévention.
- ✓ VEOLIA se charge de vérifier la faisabilité de présenter le(s) plan(s) de prévention aux participants la veille à l'INERIS.

Ce point a été vérifié par K. JAPIOT (cf mail ci-dessous).

Mail de K.JAPIOT : « *Le plan de sécurité veut que les personnes ne puissent le signer qu'après avoir pris connaissance des risques, ce qui dans le cas actuel, signifie avoir vu le canal. Il n'est donc pas envisageable de voir ce sujet la veille à l'INERIS.*

*Donc 2 options:*

- soit on fait la formation initialement prévue à l'INERIS directement à la station le lundi après-midi et on règle le problème de sécurité (cela peut faciliter la logistique par ailleurs)*
- soit on reste sur le schéma initial mais il faut démarrer le mardi matin avec le plan de prévention, ce qui décale d'autant le déroulé de la journée.*

*Je laisse cela à votre appréciation mais je pense qu'une option "tout sur site / 3 jours" est préférable.*

*J'avais au départ insisté sur la 1/2 journée à l'INERIS, ne pouvant à l'époque pas augurer de la disponibilité des exploitants sur cet exercice déjà lourd par ailleurs. »*

Au regard de ces informations, il semble en effet préférable que la 1/2 journée de formation soit mise en œuvre sur le site de l'exploitant le lundi après midi afin de démarrer l'essai proprement dit dès le mardi matin.

**3. Gestion des véhicules sur la station**

- ✓ L'INERIS fournit le nombre de véhicules intervenant sur le site
- ✓ VEOLIA fournit un plan de circulation des véhicules afin que l'INERIS puisse communiquer les règles de circulation sur le site aux personnes impliquées dans l'essai

**4. Restauration**

L'INERIS se charge de rechercher un restaurant aux alentours de la station susceptible d'accueillir une trentaine de personnes.

L'INERIS se charge de fournir les encas (pause matin et pause après midi) pour les 2,5 jours : thermos, biscuits, boissons, etc.

VEOLIA se charge de fournir les cafetières.

**5. Moyens mis à disposition sur le site par VEOLIA**

VEOLIA mettra à disposition durant la durée de l'essai :

- ✓ Un espace pour stocker le matériel (cartons, congélateurs portables, flacons, etc...).

- ✓ Un accès à une salle de réunion [lundi après midi (formation et signature des plans de prévention) et mardi après midi (échanges protocoles Aquaref)].
- ✓ Un éclairage de l'endroit où se déroulera l'essai ou l'accès à une prise électrique pour l'alimentation de l'éclairage (point non abordé lors de la réunion)
- ✓ Balisage de l'escalier permettant d'aller de la bâche au canal de rejet

#### **6. Moyens mis à disposition par l'INERIS**

- ✓ Le support pour disposer les lignes d'aspiration dans la bâche
- ✓ Un barnum ainsi que des tables et des chaises
- ✓ Eclairage si fourniture d'une prise électrique
- ✓ Un vidéo projecteur pour la demi-journée de formation.

#### **7. Interventions sur site avant essai**

L'INERIS sera amené à faire *a minima* une visite sur la station pour s'assurer que le support fabriqué répond à l'objectif visé.

L'INERIS pourra également être amené à revenir sur le site pour vérification complémentaire (prélèvement, etc).

Le prestataire de l'INERIS (location du barnum) viendra installer la tente en amont de l'essai et la démonter après l'essai à des dates définies ultérieurement.

#### **8. Analyse des échantillons collectés**

Les premiers résultats communiqués (autosurveillance) sur les paramètres pH, MES, sont très faibles. Plusieurs échantillons ponctuels ont été prélevés le 8/11/2011 pour rechercher des substances pertinentes pour l'essai.

La condition première de l'essai est la présence de substances organiques et métaux dans le rejet final. Au regard des substances quantifiées dans le rejet, l'INERIS pourra être amené à se rapprocher d'un autre site.

#### **9. Date prévisionnelle de l'essai**

La réalisation de l'essai a été reportée à début 2012. Les dates suivantes ont été proposées et sont à confirmer par l'exploitant du site : du 23 au 25/01/12.

Ces dates ne conviennent pas (information reçue le 14/11/2011). Les dates possibles pour l'exploitant sont du 30/01 au 01/02/2012. Ce sont ces dates qui seront annoncées aux participants.

## **ANNEXE 2**

---

Paramètres quantifiés dans le rejet terminal de la station  
d'épuration de Boissettes en date du 8 novembre 2011



Paramètres Organiques	Méthodes d'identification par CG/SM	
	Composés légers	Composés lourds
	stripping d'une partie aliquote de l'échantillon, piégeage sur Carbotrap ©, désorption thermique et analyse CG/SM (détecteur type trappe)	Extraction liquide/liquide par du dichlorométhane, concentration et analyse CG/SM (détecteur type simple quad)
Acétate d'éthyle	Non Détecté	Présence
Silicone	Présence	Présence
<u>Chloroforme</u>	<u>Présence</u>	<u>Présence</u>
Cétone	Non Détecté	Présence
Chlorométhylbutane	Non Détecté	Présence
<u>Toluène</u>	<u>Présence</u>	<u>Présence</u>
Paraffine insaturées	Non Détecté	Présence
Méthyl thiopyridine supposé	Non Détecté	Présence
Triéthylphosphate	Non Détecté	Présence
Composé azoté en C8H9N3	Non Détecté	Présence
Tétrahydronaphtalène	Non Détecté	Présence
Composés oxygénés	Présence	Présence
Composés azotés	Non Détecté	Présence
Diméthyléthylphénol	Non Détecté	Présence
BHT (anti-oxydant)	Non Détecté	Présence
Esters	Non Détecté	Présence

Au regard des résultats et des listes de paramètres demandés dans le cadre du RSDE2 et/ou de la STEU, les deux paramètres chloroforme et toluène ont été sélectionnés pour l'essai.

A cette liste a été rajoutée les COHV et BTEX communs à la circulaire du 5 janvier 2009 et à celle du 29 septembre 2010 soit : benzène, éthylbenzène, xylène, 1,2 dichloroéthane, hexachlorobutadiène, tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène et chlorure de vinyle.

Paramètres organiques HAP	LQ en ng/l	Valeur en ng/l
<u>Naphtalène</u>	<1	<u>31</u>
Acénaphène	<1	<1
Fluorène	<1	<1
<u>Phénanthrène</u>	<1	<u>3</u>
Anthracène	<1	<1
<u>Fluoranthène</u>	<1	<u>2</u>
<u>Pyrène</u>	<1	<u>2</u>
Benzo(a)Anthracène	<1	<1
chrysène	<1	<1
Benzo(b)Fluoranthène	<1	<1
Benzo(k)Fluoranthène	<1	<1
Benzo(a)Pyrène	<1	<1
Dibenzo(a,h)Anthracène	<1	<1
Benzo(g,h,i)Pérylène	<1	<1
Indéno(1,2,3,c,d)Pyrène	<1	<1

Quelques HAP ont été retrouvés dans l'échantillon ponctuel, mais les concentrations retrouvées sont très proches des LQ. Ces paramètres ne seront pas retenus pour l'essai car il sera difficile d'estimer la variabilité des opérations de prélèvement à ces teneurs.

Paramètres Pesticides en ng/l	LQ
<u>Atrazine</u>	<u>9</u>
<u>Desethyl atrazine</u>	<u>19</u>
Deisopropylatrazine	<10
Terbutylazine	<10
Desethylterbutylazine	<10

Au regard des résultats et des listes de paramètres demandés dans le cadre du RSDE2 et/ou de la STEU, le paramètre atrazine a été sélectionné pour l'essai. A cette liste a été rajoutée la desethylatrazine (métabolite de l'atrazine).

Paramètres métalloïdes et métaux en µg/l	Analyses semi- quantitatives Métaux totaux	Analyses semi- quantitatives Métaux dissous
<u>Aluminium</u>	< 30	7
<u>Barium</u>	< 10	8
<u>Beryllium</u>	< 10	< 5
<u>Bismuth</u>	< 10	< 5
<u>Calcium</u>	102853	-
<u>Cadmium</u>	< 10	< 5
<u>Cerium</u>	< 10	< 5
<u>Cobalt</u>	< 10	< 5
<u>Chrome</u>	< 30	13
<u>Césium</u>	< 10	< 5
<u>Cuivre</u>	< 10	< 5
<u>Dysprosium</u>	< 10	< 5
<u>Erbium</u>	< 10	< 5
<u>Europium</u>	< 10	< 5
<u>Fer</u>	Présent	Présent
<u>Gallium</u>	< 10	< 5
<u>Gadolinium</u>	< 10	< 5
<u>Germanium</u>	< 10	< 5
<u>Hafnium</u>	< 10	< 5
<u>Mercure</u>	< 10	< 5
<u>Holmium</u>	< 10	< 5
<u>Indium</u>	< 10	< 5
<u>Iridium</u>	< 10	< 5
<u>Potassium</u>	21221	16200
<u>Lanthane</u>	< 10	< 5
<u>Lithium</u>	< 10	< 5
<u>Lutécium</u>	< 10	< 5
<u>Magnésium</u>	6072	4570
<u>Manganèse</u>	56	50
<u>Molybdène</u>	< 10	< 5
<u>Sodium</u>	85839	73600
<u>Niobium</u>	< 10	< 5
<u>Néodyme</u>	< 10	< 5
<u>Nickel</u>	< 30	8
<u>Phosphore</u>	396	340
<u>Plomb</u>	< 10	< 5
<u>Palladium</u>	< 10	< 5
<u>Praseodyme</u>	< 10	< 5
<u>Platine</u>	< 10	< 5
<u>Rubidium</u>	18	17
<u>Rhénium</u>	< 10	< 5
<u>Rhodium</u>	< 10	< 5
<u>Ruthénium</u>	< 10	< 5
<u>Antimoine</u>	< 10	< 5

Paramètres métalloïdes et métaux en µg/l	Analyses semi- quantitatives Métaux totaux	Analyses semi- quantitatives Métaux dissous
Scandium	< 10	< 5
Samarium	< 10	< 5
Etain	< 10	< 5
Strontium	239	226
Tantale	< 30	< 5
Terbium	< 10	< 5
Thorium	< 10	< 5
Titane	13	< 5
Thallium	< 10	< 5
Thulium	< 10	< 5
Tungstène	< 10	< 5
Yttrium	< 10	< 5
Ytterbium	< 10	< 5
Zinc	51	55
Zirconium	< 10	< 5

Seul l'aluminium, le baryum, le calcium, le chrome, le fer, le potassium, le magnésium, le manganèse, le sodium, le nickel, le phosphore, le rubidium, le strontium, le titane et le zinc ont été quantifiés lors du screening réalisé le 8 novembre 2011 sur le prélèvement ponctuel réalisé en sortie de la sortie de Boissettes.

Les métaux sélectionnés pour l'essai sont ceux figurant dans les listes demandées par la circulaire du 5 janvier 2009 (RSDE2) et celle du 29 septembre 2010 (STEU).

Il s'agit de : Aluminium, Antimoine, Arsenic, Cadmium, Chrome, Cobalt, Cuivre, Etain, Fer, Manganèse, Nickel, Plomb, titane, Zinc.

A cette liste, les paramètres identifiés dans le rejet le jour de l'essai seront également étudiés.

## **ANNEXE 3**

---

Annnonce : Essai collaboratif d'intercomparaison des systèmes  
de prélèvements automatiques en rejet canalisé



Madame, Monsieur,

Dans le cadre de son programme d'appui aux pouvoirs publics et du programme d'activité du laboratoire national de référence AQUAREF, l'INERIS organise en fin d'année 2011, en partenariat avec le CEMAGREF, un essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement automatisé en rejet canalisé.

L'objectif de cet essai est d'estimer l'impact des opérations d'échantillonnage, [constituées par la prise d'un échantillon moyen sur plusieurs heures (environ 24 heures) représentatif des rejets d'un site], sur la qualité des résultats d'analyses de quelques polluants ciblés (notamment métaux, alkylphénols, HAP). Cet essai permettra également d'observer et d'évaluer les pratiques de prélèvement en comparaison avec les documents normatifs et les protocoles d'AQUAREF. Il ne s'agira en aucun cas d'un essai d'aptitude destiné à évaluer spécifiquement chaque opérateur. La fourniture du flaconnage, le transport des échantillons et l'analyse des paramètres seront à la charge de l'organisateur.

Cet essai sur site est ouvert aux organismes réalisant des opérations de prélèvement dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dans l'eau et de la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées. Le nombre maximum de participants est limité à 10-15 participants. Il est **gratuit**. Toutefois, le coût salarial et les frais de déplacements restent à la charge des organismes participant.

Les organismes sollicités peuvent être :

- adossés à un laboratoire d'analyses ;
- des bureaux d'étude (non adossés à un laboratoire d'analyses) ;
- des industriels réalisant eux-mêmes les opérations de prélèvement dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dans l'eau ;
- des exploitants réalisant eux-mêmes les opérations de prélèvement dans le cadre de la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées ;
- accrédités ou non pour les opérations de prélèvement.

La participation à l'essai est conditionnée par :

- la connaissance et l'intégration des protocoles définis par AQUAREF (homogénéisation, blanc, procédure de nettoyage) dans les procédures des organismes de prélèvement. L'ensemble des protocoles seront accessibles courant septembre 2011 sur les sites internet <http://www.aquaref.fr/> et <http://www.ineris.fr/rsde>.
- la présence sur le site retenu le jour défini avec l'ensemble des **documents et appareillages** (échantillonneur automatique réfrigéré conditionné, système d'homogénéisation) mis en œuvre dans le cadre des opérations de prélèvement de micropolluants dans les eaux de rejets.

Les organismes potentiellement intéressés par cet essai sont invités à se manifester avant le 30 septembre 2011 auprès de Céline FERRET (mail : [celine.ferret@ineris.fr](mailto:celine.ferret@ineris.fr), tél : 03-44-61-81-30). Le site de réalisation de cet essai est en cours de sélection et sera communiqué dès finalisation.



## **ANNEXE 4**

---

Organismes potentiellement intéressés par l'essai collaboratif  
d'intercomparaison



Nom de l'organisme potentiellement intéressé	Appartenance association/fédération (COPREC, ASLAE, ALCESE ...)	Organisme possédant une activité analytique dans le domaine de l'eau	Participation à l'action RSDE ou à l'action STEU Si oui, nombre d'établissements suivis sur l'année 2011	automatique retenu pour cet essai	Marque	Type/Modèle	Données constructeur Méthode de pompage	Pour mettre en œuvre les opérations de prélèvements (échantillonnage), de quel espace minimal avez-vous besoin pour cet essai ?	Pour mettre en œuvre les opérations d'homogénéisation et de répartition dans les flacons, de quel espace supplémentaire minimal avez-vous besoin pour cet essai ?
<b>APAVE SUDEUROPE SAS</b>	COPREC	OUI	OUI - environ 50 établissements		ISCO GLACIER et/ou ISCO 3700	OU SIGMA S900	via pompe péristaltique	1,5 à 2 m <sup>2</sup>	4 m <sup>2</sup>
<b>DEKRA</b>	COPREC	NON	NON		Hydreka	Sigma SD 900	via pompe péristaltique	2 m <sup>2</sup>	3 m <sup>2</sup>
<b>Bureau Veritas</b>	COPREC	Mesures sur site uniquement	Action RSDE - 20 établissements en 2011		ISCO	AVALANCHE	via pompe péristaltique	4 mini (2 * 2 m)	4 mini (2 * 2 m)
<b>CAE/ Veolia Environnement</b>	NON	OUI	RSDE et STEU : 30		Sigma / Hydreka	SD900 (Contrôleur) + caisson frigorifique	via pompe péristaltique	1,5 m <sup>2</sup>	1 m <sup>2</sup>
<b>VEOLIA</b>	NON	NON	OUI (STEU)						
<b>IDHESA Bretagne Océane - Service CEE</b>	ASLAE	OUI	Oui (21)		ISCO	Avalanche	via pompe péristaltique	2-3 m <sup>2</sup>	2-3 m <sup>2</sup>
<b>Laboratoire Départemental de l'Eau de la Haute Garonne</b>	ASLAE	OUI	Oui (RSDE 10 en 2011 et STEU 2 en 2011)		HYDREKA	HYDREKA / Tête ISCO 6700	via pompe péristaltique	3	1
<b>CTC ENVIRONNEMENT</b>	NON	OUI	Oui (95 établissements ICPE et 2 STEP)		ISCO	AVALANCHE	via pompe péristaltique	1	1
<b>LABORATOIRE DE ROUEN</b>	ALCESE	OUI	RSDE		ISCO	GLACIER	via pompe péristaltique	5 à 6	5 à 6
<b>LCDI</b>	NON	OUI	OUI : RSDE / 40 sites suivis		ISCO	AVALANCHE	via pompe péristaltique	1	2

Nom de l'organisme potentiellement intéressé	Appartenance association/fédération (COPREC, ASLAE, ALCESE ...)	Organisme possédant une activité analytique dans le domaine de l'eau	Participation à l'action RSDE ou à l'action STEU Si oui, nombre d'établissements suivis sur l'année 2011	essai automatique retenu pour cet	Marque	Type/Modèle	Données constructeur Méthode de pompage	Pour mettre en œuvre les opérations de prélèvements (échantillonnage), de quel espace minimal avez-vous besoin pour cet essai ?	Pour mettre en œuvre les opérations d'homogénéisation et de répartition dans les flacons, de quel espace supplémentaire minimal avez-vous besoin pour cet essai ?
<b>LAEPS</b>	NON	OUI	oui - prélèvements - plus de 100 sites suivis en 2011		SIGMA	sd900	via pompe péristaltique	1	2
<b>IRH Ingénieur Conseil</b>	GRAIE	NON	RSDE : oui ; STEU : oui > 100		ISCO	GLACIER	via pompe péristaltique	2	1
<b>SOCOR - ZAC du Luc - 59 187 Dechy</b>	NON	OUI mais pas pour RSDE (Sous-traitance au laboratoire du groupe CARSO et CAR)	12		ISCO	Glacier	via pompe péristaltique	4	5
<b>AQUAERIA 25 Avenue de Tourren - 40230 St Vincent de Tyrosse</b>	NON	NON	RSDE : 5 sites terminés ou en cours sur Aquitaine et Midi-Pyrénées		Echantillonneur Hach(Hydrek a) sur groupe froid à compresseur de marque Waeco	Echantillonneur SIGMA 950 SD, Groupe froid Waeco CF50	via pompe péristaltique	2 m <sup>2</sup> suffisent (environ 1,40mx1,40m)	Pas d'espace supplémentaire, les 2m <sup>2</sup> permettent de mettre l'ensemble du mode opératoire en œuvre.
<b>IANESCO</b>	CFM (adhérent)	OUI (laboratoire accrédité COFRAC)	RSDE-ICPE = 80 industriels RSDE-STEU = 1 collectivité		SIGMA	SD 900	via pompe péristaltique	3 - 5 m <sup>2</sup>	3 - 5 m <sup>2</sup>
<b>LA DRÔME laboratoires</b>	ASLAE	OUI	En 2011 : RSDE oui sur une vingtaine d'industriels, contrôles inopinés Oui, sur une cinquantaine d'industriels		AMERICAN SIGMA	900 et 900 SD sur base réfrigérée	via pompe péristaltique	2 m2 autour de l'appareil pour la circulation du personnel	1 m2 de plus
<b>Laboratoire Départemental d'Analyses et de Recherche de l'Aisne</b>	AFNOR et CFM	OUI mais pas pour le RSDE	ICPE = 15		ISCO	AVALANCHE	via pompe péristaltique	1.5	2

Nom de l'organisme potentiellement intéressé	Appartenance association/fédération (COPREC, ASLAE, ALCESE ...)	Organisme possédant une activité analytique dans le domaine de l'eau	Participation à l'action RSDE ou à l'action STEU Si oui, nombre d'établissements suivis sur l'année 2011	automatique retenu pour cet essai	Marque	Type/Modèle	Données constructeur Méthode de pompage	Pour mettre en œuvre les opérations de prélèvements (échantillonnage), de quel espace minimal avez-vous besoin pour cet essai ?	Pour mettre en œuvre les opérations d'homogénéisation et de répartition dans les flacons, de quel espace supplémentaire minimal avez-vous besoin pour cet essai ?
CAR - Analyse	Aucune information transmise								
Laboratoire LCA	Aucune information transmise								



## **ANNEXE 5**

---

Enquête type envoyée aux participants sélectionnés



**Enquête auprès des préleveurs participant  
à l'essai intercomparaison sur le prélèvement automatique en rejet canalisé**

**Restitution le : 30  
novembre 2011  
à M<sup>lle</sup> FERRET :**

Identification de l'organisme préleveur			
Nom de l'organisme préleveur :			
Adresse :			
Code postal :			
Ville :			
Nom du correspondant :			
Téléphone :			
Mail :			
Questions	Oui	Non	Commentaires de l'organisme préleveur
<b>Informations générales</b>			
Votre établissement a-t-il une démarche ou un système d'assurance qualité ?			
1. Certification (si oui, préciser l'organisme de certification)			
2. Accréditation (si oui, préciser l'organisme d'accréditation)			
3. Autre (si oui, préciser la démarche et l'organisme d'accréditation)			
Votre établissement est-il accrédité pour les prélèvements d'eau?			
Si non, envisagez-vous une démarche d'accréditation ?			
Si oui depuis quand ?			
Si oui, pour quels types d'eau ?			
1. Eaux résiduaires			
2. Eaux superficielles (cours d'eau)			
3. Eaux superficielles (plan d'eau)			
4. Eaux destinées à la consommation humaine			
5. Eaux de loisirs naturelles			
6. Eaux souterraines			
Si oui, pour quels types de prélèvement?			
1. prélèvement ponctuel			
2. prélèvement automatique asservi au temps			
3. prélèvement automatique asservi au débit			
4. autre (si oui, préciser dans commentaires)			
Votre établissement est-il accrédité pour les mesures in situ ?			
1. pH			
2. Conductivité			
3. Oxygène dissous			
4. Rédox			
5. Autres (si oui, préciser dans commentaires)			
Dans votre établissement, combien d'agents préleveurs sont habilités à réaliser des prélèvements en rejets			
Combien de prélèvements en rejets canalisés réalisez vous en une année ?			
Dans quels contextes effectuez-vous ces prélèvements (circulaire RSDE, circulaire STEU, autosurveillance...)?			
Votre établissement possède-t-il une activité analytique?			
<b>Personnel</b>			
Comment assurez-vous la formation du personnel affecté aux opérations de prélèvements (formations externes, formations internes, campagnonnage...)?			
Assurez-vous le maintien des compétences du personnel affecté aux opérations de prélèvements ?			
<b>Si oui :</b>			
1. Par quel moyen? (formation externe, formation interne, campagnonnage)			
2. A quelle fréquence			
En cas de participation à des formations externes, pouvez-vous préciser le nom des organismes de formation et le titre des formations ?			
<b>Préparation de la campagne de prélèvement</b>			
Quelles informations liées au point de prélèvement demandez-vous pour préparer une campagne de prélèvements en rejet canalisé (ex : objectif de l'intervention, accessibilité, type de polluants présents, teneurs, configurations de l'installation...)? Autres (si oui, préciser dans commentaires).			
Réalisez-vous systématiquement une visite préliminaire chez l'industriel ou l'exploitant avant de réaliser les opérations de prélèvements?			
<b>Si oui :</b>			
Disposez vous d'une check-list ?			
Quels sont les points vérifiés sur site?			
<b>Si non :</b>			
De quelles informations disposez-vous généralement pour réaliser une campagne ?			
Qui vous fournit ces informations ?			
Sous quelles formes ?			
Etablissez-vous un plan de prévention systématiquement avec l'exploitant?			
Recevez-vous des demandes de prélèvement au format SANDRE EDILABO ?			

Prélèvements en rejet canalisé		
Disposez-vous de procédures ou modes opératoires décrivant les opérations de prélèvements en rejet canalisé ? (fournir les références dans commentaires)		
Si oui, sont-elles accessibles facilement au préleveur sur le site ?		
Quel est le référentiel normatif ou documentaire auquel vous vous référez pour les prélèvements en rejet		
Consignez-vous les observations faites sur le terrain ?		
Que regroupent ces observations ? Par exemple : date, lieu de prélèvement, type de prélèvement, mesures physico chimiques de terrain, quantité d'échantillon prélevé etc...		
Disposez-vous d'un formulaire type de restitution des campagnes de terrain ? Si oui, pouvez-vous en fournir un exemplaire ?		
Utilisez-vous le format SANDRE EDILABO pour restituer les indications de terrain ou les résultats d'analyse		
Echantillonneur automatique retenu pour cet essai		
Conditions obligatoires : <b>Autonomie et système de réfrigération</b>		
Tuyauterie d'admission de l'échantillon		
Quelle est sa nature ?		
Quelle est sa longueur en mètres ?		
Quel est son diamètre intérieur en mm ?		
Type de prélèvement (dépression, pompe)		
Quel est le type de pompe mis en œuvre lors du prélèvement ?		
Si prélèvement par dépression, quelle est la nature du bol ?		
Si prélèvement via une pompe péristaltique, quelle est la nature du tuyau d'écrasement ?		
Quelle est la vitesse d'aspiration en m/s ?		
Flacon collecteur		
Quel volume maximal le flacon collecteur est capable d'accueillir en L ?		
Quelle est la nature du flacon collecteur ?		
Blancs de système de prélèvement		
Effectuez-vous des blancs de système de prélèvement ?		
<b>Si oui :</b>		
Sur quelle partie du préleveur est réalisée le blanc de système de prélèvement ? (tuyau, collecteur, etc)		
Lieu où est réalisé le blanc de système de prélèvement ?		
1. Sur site		
2. Au laboratoire		
A quelle fréquence ?		
Pendant combien de temps ?		
Quelle méthodologie mettez-vous en œuvre ? (fourniture de la méthode mise en œuvre)		
Comment traitez-vous les résultats des blancs de système de prélèvement ?		
1. Sont-ils déduits systématiquement de la mesure ?		
2. Sont-ils restitués systématiquement au client ?		
2. Sont-ils compilés dans une carte de contrôle ?		
3. Avez-vous défini des critères d'acceptabilité sur le blanc de système de prélèvement ? Lesquels ?		
Contrôle de l'échantillonneur avant lancement du programme		
Réalisez-vous systématiquement un contrôle du préleveur ?		
Si oui, quel type de contrôle réalisez-vous ? (précisez la méthodologie mise en œuvre en commentaires)		
1. Vérification du bon fonctionnement du préleveur (purge, batterie) ?		
2. Vérification du bon fonctionnement du système de réfrigération ?		
3. Vérification du volume délivré ?		
4. Vérification de la vitesse d'aspiration ?		
Méthode de prélèvement mise en œuvre sur rejets canalisés		
Utilisation d'une crépine		
Si oui, dans quel cas ?		
Si non, dans quel cas ?		
Position du tuyau dans l'effluent		
Quels sont vos critères de positionnement du tuyau de prélèvement ?		
Programmation de l'échantillonneur		
Quel(s) type(s) d'asservissement pouvez-vous paramétrer ?		
1. Temps		
2. Débit		
3. Mesures in situ (préciser quelles mesures in situ en commentaire)		
Quel volume de prise d'échantillon minimum programmez-vous lors de vos campagnes ?		
Combien de prises d'échantillons au minimum réalisez-vous pour un prélèvement de 24 heures ?		
Conditionnement du volume collecté : Homogénéisation		
Homogénéisation du volume collecté		
Dans quel récipient est réalisé l'homogénéisation ?		
Quelle est la nature du récipient ?		
Où est réalisé l'homogénéisation de l'échantillon collecté destiné à l'analyse ?		
1. Sur le terrain		
2. Au laboratoire		
3. Autre, à préciser dans commentaires		
Comment est réalisée l'homogénéisation ?		
1. Agitation manuelle		
2. Agitation mécanique		
<b>Si agitation manuelle :</b>		
1. Instrument utilisé		
2. Nature de l'instrument (exemple : plastique, inox, etc)		
3. Méthodologie mise en œuvre (à préciser en commentaires)		
<b>Si agitation mécanique :</b>		
1. Nature de la pale (exemple : inox, téflon)		
2. Type de pale (exemple : flux axial, flux radial)		
3. Nom de la pale (exemple : hélice, quadri-pale, etc)		
4. Méthodologie mise en œuvre (à préciser en commentaires)		

<b>Distribution du volume collecté dans les différents flacons destinés à l'analyse</b>		
Comment est réalisée la distribution ?		
1. Sous agitation continue		
2. Par recirculation de la pompe de l'échantillonneur		
3. En absence d'agitation		
Comment est réalisée la distribution dans les divers flacons destinés au laboratoire?		
1. en trois remplissages partiels de 1/3, 1/3, 1/3 pour l'ensemble des flacons		
2. en trois remplissages partiels de 1/3, 1/3, 1/3 en traitant par lots successifs de X flacons		
3. flacon par flacon, en remplissant chacun d'eux en une seule fois		
<b>Mesure des paramètres physico-chimiques sur site</b>		
Disposez-vous de procédures d'étalonnage et/ou de vérification pour l'ensemble des appareillages de mesures ? <i>(fournir les références dans commentaires)</i>		
Si oui, sont-elles accessibles facilement au préleveur sur le site ?		
Disposez-vous de procédures de maintenance pour l'ensemble des appareillages de mesures ? <i>(fournir les références dans commentaires)</i>		
Où l'étalonnage des appareils est-il réalisé?		
1. Sur site		
2. En laboratoire		
Pour quels appareils ?		
L'étalonnage est-il effectué avec des solutions raccordées ?		
Pour quels paramètres? <i>(à préciser dans commentaires)</i>		
Une vérification sur site avant lancement des mesures <i>in situ</i> est elle réalisée?		
Une vérification après la fin des mesures <i>in situ</i> est elle réalisée?		
<b>Nous vous remercions de votre implication</b>		



## **ANNEXE 6**

---

Liste des observateurs lors de l'essai collaboratif  
d'intercomparaison



<b>Organisme observateur</b>	<b>Nom/Prénom</b>	<b>Participation SGT</b>	<b>Participation à la journée de restitution</b>
VEOLIA CAE	Sandrine DA DALTO	OUI	OUI
AQUAERIA	Audrey RUAT	NON	OUI
CTC GROUPE	Cédric Gout	OUI	OUI
COPREC	Jean-Philippe CIRCAL	OUI	OUI
Laboratoire de Rouen	Abdelnor MOUSLI	OUI	OUI
Laboratoire Départemental de l'Eau	Alexandre BARBE	NON	OUI
SOLVAY	Jean-François PELLETIER	OUI	OUI
IANESCO	Christophe DEVAUD	NON	OUI
Labo Départ Analyses Recherche Aisne	Olivier DANZEL	NON	OUI
APAVE	Emmanuelle BOSSERT	OUI	OUI
VEOLIA	Christian COUSTATI	NON	Pas l'information



## **ANNEXE 7**

---

Grille d'observation type à compléter par les observateurs



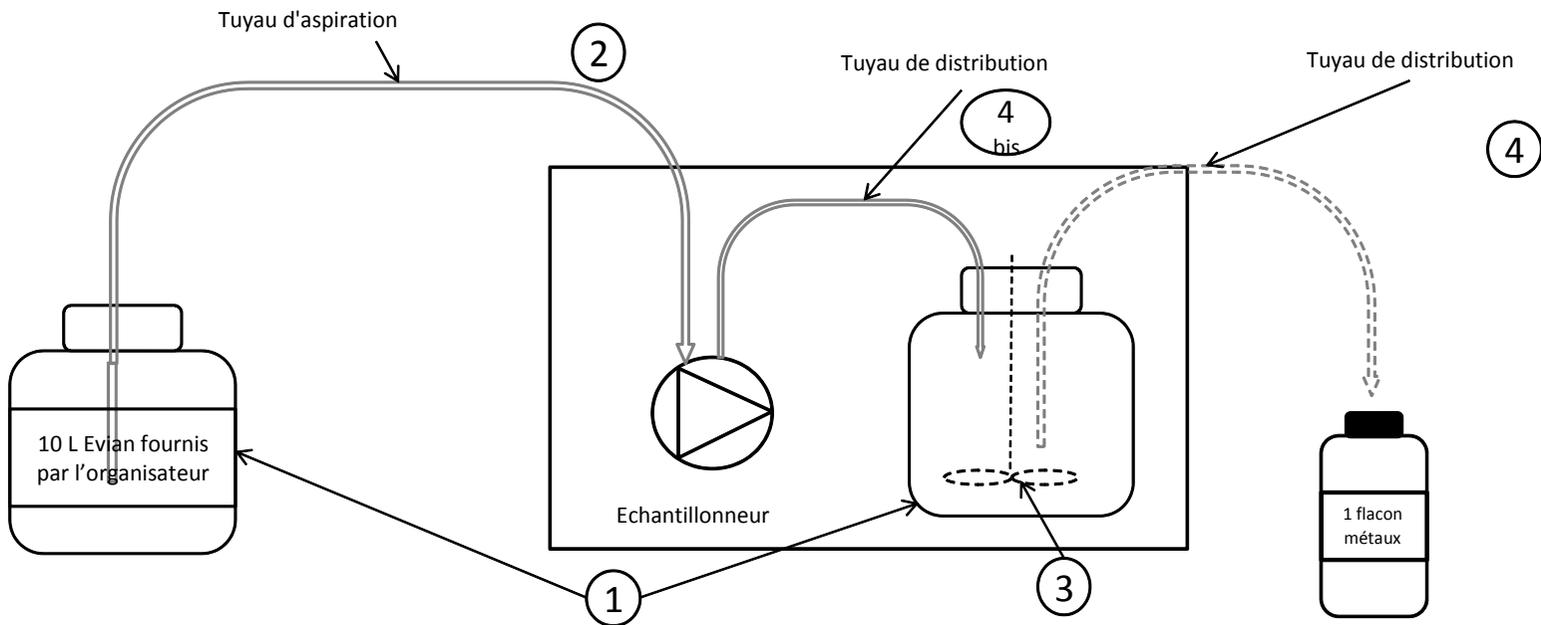
INERIS		ESSAI D'INTERCOMPARAISON SUR LE PRELEVEMENT AUTOMATISE EN REJET CANALISE - FEUILLE D'OBSERVATIONS						Dates essai	31/01/2012 et 01/02/2012		
<b>IDENTIFICATION ORGANISME PRELEVEUR / OBSERVATEUR</b>											
Nom organisme du préleveur					Nom Préleveur/Accompagnateur						
Nom organisme de l'observateur					Nom Observateur						
<b>PROTECTION DU PRELEVEUR (Entourer la réponse)</b>											
Equipements de Protection Individuelle (EPI)		Chaussures ou bottes de sécurité ?		Gilet de signalisation ?		Casque ?		Autres équipements ? Lequels ?			
		OUI	NON	OUI	NON	OUI	NON				
Vaccinations ?		Avez-vous été sensibilisé ?		Etes-vous vacciné ?		Commentaires / Observations					
		OUI	NON	OUI	NON						
<b>ECHANTILLONNEUR AUTOMATIQUE REFRIGERE AUTONOME</b>											
Informations générales		Type		Marque		Autonomie et type batteries			Suivi T°C du groupe froid ?	OUI	NON
Parties internes de l'échantillonneur	Nature bol collecteur	Verre	Plastique (préciser)	Volume (L)	Fournisseur	Verrier	Nom Fournisseur	Difficultés rencontrées pour l'achat de ce matériel			
	Nature tuyau d'aspiration	Téflon	Plastique (préciser)	Longueur (m)	Tuyau d'écrasement (si présent)	Silicone	Autre (à préciser)	Origine achat tuyau			
								Difficultés rencontrées			
	Crépine ?	OUI	NON	Utilisation crépine systématique ?		OUI	NON	Dans quel cas?			
Modifications apportées pour répondre aux prescriptions AQUAREF											

PROTOCOLE DE NETTOYAGE MIS EN ŒUVRE AU SEIN DE L'ORGANISME POUR LES ECHANTILLONNEURS												
Protocole mis en œuvre	AQUAREF		Type de nettoyage mis en œuvre	classer par ordre chronologique et préciser et préciser la durée et la nature du produit <input type="checkbox"/> eau ( _____ ) <input type="checkbox"/> base ( _____ ) <input type="checkbox"/> acide ( _____ ) <input type="checkbox"/> solvant ( _____ ) <input type="checkbox"/> calcination ( _____ ) <input type="checkbox"/> détergent ( _____ ) <input type="checkbox"/> autre ( _____ )								
	Autre											
	Automatisé (utilisation machine)	OUI	NON	Manuel	OUI	NON	Eléments concernés	Collecteur	OUI	NON		
Tuyau d'aspiration	OUI	NON	Tuyau d'écrasement	OUI	NON	Système d'agitation hélice	OUI	NON	Système d'agitation tuyau distribution	OUI	NON	
COMMENTAIRES PRELEVEURS												
Retours d'expérience protocole AQUAREF	Facilité à mettre en œuvre :				Contraintes :				Risques associés :			
COMMENTAIRES OBSERVATEURS												

**BLANC DE SYSTÈME DE PRELEVEMENT**

Protocole mis en œuvre dans le cas du RSDE ou STEU	Méthodologie → Eau utilisée = _____ → Durée ou temps de contact = _____ → Substances contrôlées = _____	Blanc de système de prélèvement réalisé	→ lors de chaque prélèvement <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non → tous les _____ prélèvements → à la demande du client <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non → Critères d'acceptabilité du blanc : <input type="checkbox"/> < LQ <input type="checkbox"/> autre : _____ Actions mises en œuvre en cas de non respect du critère : _____

**Méthodologie pour la réalisation du blanc de prélèvement**



Cycle = 30 min ; en fin de cycle rajouter système d'agitation + tuyau d'aspiration

Contrôle des moyens sur le terrain	2 flacons verre nettoyés (1)	OUI	NON	Tuyau d'aspiration nettoyé (2)	OUI	NON	Maîtrise de la contamination durant l' 'étape Blanc : <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non Ex : éviter la pose des bouchons à même le sol pour la tête de l'échantillonneur Commentaires :
	Hélice nettoyée (3)	OUI	NON	Tuyaux distributions nettoyés(4), (4 bis)	OUI	NON	

INERIS	ESSAI D'INTERCOMPARAISON SUR LE PRELEVEMENT AUTOMATISE EN REJET CANALISE - FEUILLE D'OBSERVATIONS	Date	
--------	---	------	--

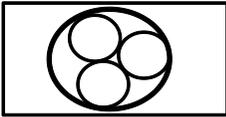
IDENTIFICATION ORGANISME PRELEVEUR / OBSERVATEUR			
Nom organisme du préleveur		Nom Préleveur/Accompagnateur	
Nom organisme de l'observateur		Nom Observateur	

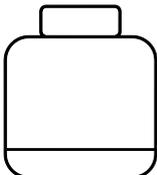
**ECHANTILLONNEUR - EVALUATION METROLOGIQUE PREALABLE**

Evaluation préalable réalisée par le participant	OUI	NON	Méthodologie mise en œuvre (travaux SGT 5)	OUI	NON	Type eau étudiée	
						Température eau testée	
						Longueur tuyau testée en m	
						Hauteur testée en m	
						Présence crépine	
						Nombre de mesures	
Conclusion de l'évaluation							

**ECHANTILLONNEUR - CONTRÔLE METROLOGIQUE**

Caractéristiques		Tuyau d'aspiration	Diamètre interne en mm	Groupe froid		Sonde de température raccordée ?		Commentaires : <i>Déclenchement de l'enregistreur de température</i>											
						OUI	NON												
Justesse et répétabilité	Hauteur en m			Heure de début	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	M 7	M 8	M 9	M 10	M 11	M 12	M 13	M 14	M 15
	V = _____ mL	Longueur tuyau en m																	
Vitesse d'aspiration dans le milieu	Pente du tuyau			Temps entre début du remplissage du flacon récepteur et arrêt pompe	Commentaires / Observations :														
	Crépine	OUI	NON																
Volume unitaire = _____ mL	Température de l'eau °C																		
		Référence Balance sur site																	

INERIS	ESSAI D'INTERCOMPARAISON SUR LE PRELEVEMENT AUTOMATISE EN REJET CANALISE - FEUILLE D'OBSERVATIONS		Dates essai	31/01/2012 et 01/02/2012		
<b>IDENTIFICATION ORGANISME PRELEVEUR / OBSERVATEUR</b>						
Nom organisme du préleveur		Nom Préleveur/Accompagnateur				
Nom organisme de l'observateur		Nom Observateur				
<b>PRELEVEMENT DE L'EAU DE REJET</b>						
Conditions :	Asservissement au temps, volume unitaire = _____ mL Lieu de prélèvement imposé ; Profondeur imposée = _____ m					
Contrôles minimum mis en œuvre avant démarrage	- par exemple : vérification batterie					
Lancement du programme	Heure	Disposition du tuyau	Volume programmé en mL	Commentaires observateurs		
						
Arrêt du programme	Heure	Volume récupéré en L	Problèmes rencontrés durant l'échantillonnage :		Commentaires :	
<b>HOMOGENEISATION DE L'ECHANTILLON MOYEN COLLECTE (AGITATION MECANIQUE)</b>						
Méthode mise en œuvre pour l'homogénéisation	Nature de la pâle (inox, téflon ...)		Moyens développés pour faciliter l'agitation sur le terrain ?	Perceuse sans fil	OUI	NON
	Type de pâle (flux axial, flux radial)			Support	OUI	NON
	Nom de pâle hélice marine, quadripale			Autres à préciser		
	Schéma de la pâle					
Maîtrise de l'étape d'homogénéisation	Couvercle ou tête de l'échantillonneur	Protection du préleveur (gants,...)	Commentaires			

Temps d'agitation	minimum	hauteur de l'hélice/pâle	 1/5 par rapport à l'interface <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non Autre (à préciser) : Inclinaison de l'hélice ? <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non				Commentaires			
	Système utilisé		Si tuyau de distribution => nécessité de purger le système	Soutirage d'un volume		Agitation maintenue pendant la distribution ? <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non				
Distribution	Tuyau de distribution (ou siphonage)	Pompe péristaltique échantillonneur		OUI	NON	Commentaires :				
				V = _____ mL						
		Nombre soutirages = _____								
Mode de distribution couramment mis en œuvre dans le cadre du RSDE			Flacon par flacon		3 remplissages partiels 1/3 ; 1/3 ; 1/3 pour l'ensemble des flacons		3 remplissages partiels 1/3 ; 1/3 ; 1/3 en traitant par lot successifs de 4 flacons			
			Mode de distribution <b>imposé Flacon par flacon</b>			Respect des consignes ?		OUI	NON	
Remplissage des flacons et mise en glacière :			<i>penser à mettre l'enregistreur de température dans la glacière</i>							
1er flacon rempli => COV => <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			Ordre chronologique respecté ? <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non							
2e flacon rempli => COT/Anions => <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			Remplissage ras bord respecté ? <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non							
3e flacon rempli => Métaux => <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			Si non, pour quel(s) flacon(s) ?							
4e flacon rempli => Autres => <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non										
Maîtrise de la distribution		Maîtrise de la contamination durant la distribution		Commentaires :		Bonne organisation générale		Commentaires :		
		OUI	NON			OUI	NON			
Réflexe de conserver les échantillons au frais		OUI	NON	Commentaires :		Que fournissez-vous au labo d'analyse ?		Echantillon seul	Echantillon + relevé terrain	Autre

Autres commentaires, échanges observateur/préleveur :

INERIS	ESSAI D'INTERCOMPARAISON SUR LE PRELEVEMENT AUTOMATISE EN REJET CANALISE - FEUILLE D'OBSERVATIONS	Dates essai	31/01/2012 et 01/02/2012
--------	--	-------------	--------------------------

**IDENTIFICATION ORGANISME PRELEVEUR / OBSERVATEUR**

Nom organisme du préleveur		Nom Préleveur/Accompagnateur		
Nom organisme de l'observateur		Nom Observateur		

**CONTRÔLE METROLOGIQUE DES APPAREILS DE TERRAIN**

	Marque	Type de sonde	Identification / Référence Qualité	Contrôles métrologiques avant mesure		Date du dernier contrôle métrologique / étalonnage
				sur site	au labo	
pH						
Conductivité						
Température						
	Type de solutions utilisées	Température lors de l'étalonnage	Nombre de points lors de l'étalonnage	Critères d'acceptation pour l'étalonnage		Critères d'acceptation pour la vérification
pH						
Conductivité						
Température						

**ETAPE 1 - VERIFICATION DE L'ETALONNAGE - FOURNITURE DE SOLUTIONS ETALONS PAR L'ORGANISATEUR**

	Solution	V 1	V 2	V 3	Commentaires observateurs / préleveurs
pH (2 chiffres après la virgule, si possible)	S1				
	S2				
	S3				
Conductivité (1 chiffre après la virgule, si possible)	S1				
Température (1 chiffre après la virgule)					

**ETAPE 2 - VOLUME COMMUN**

	V 1	V 2	V 3	V 4	V 5	Commentaires observateurs / préleveurs
pH						
Conductivité						
Température						

**ETAPE 3 - ETALONNAGE**

**ETAPE 4 - VOLUME COMMUN APRES ETALONNAGE**

	V 1	V 2	V 3	V 4	V 5	Commentaires observateurs / préleveurs
pH						
Conductivité						
Température						

## **ANNEXE 8**

---

Programme de l'essai collaboratif d'intercomparaison



1ère journée : Station Epuration de Boissettes, 77350 Boissettes	
Horaires	Formation
14H00 – 17H00	<p><b>Accueil des participants</b> Présentation de l'essai sur site :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- consigne,</li> <li>- plan de prévention,</li> <li>- protocoles AQUAREF</li> <li>- attribution participant /observateur</li> </ul>
1ère journée : Hôtel Restaurant du Mée sur Seine	
19h00-20h30	<p><b>Accueil des observateurs</b> Présentation de l'essai sur site :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- consigne,</li> <li>- plan de prévention,</li> <li>- grille d'observation,</li> <li>- attribution participant /observateur</li> </ul>
2ème journée : Station Epuration de Boissettes, 77350 Boissettes	
Horaires	Programme
8h00	Accueil des participants, des observateurs et des visiteurs Déchargement et installation des échantillonneurs
9h00 – 12h00	<p><u>Evaluation des échantillonneurs automatiques :</u>  <b>Etape 1 : Vérification des organes de l'échantillonneur / blanc de système de prélèvement</b>  <b>Etape 2 : Contrôle métrologique de l'échantillonneur</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- diamètre intérieur des tuyaux utilisés</li> <li>- température de la partie flaconnage</li> <li>- justesse et répétabilité du volume prélevé</li> <li>- vitesse d'aspiration</li> </ul> <p><b>Etape 3 : Collecte des échantillons, détermination des matières en suspension par l'organisateur</b></p>
12h00 – 13h30	<u>Repas</u>
14h00 – 14h45	Prélèvement de l'eau de rejet Programmation des échantillonneurs, asservissement au temps
15h00 – 16h30	<p><u>Estimation de la variabilité liée aux opérations de mesures in situ (pH, conductivité, température)</u>  <b>Etape 1 : Contrôle métrologique des appareillages de mesures, solutions étalons fournies par l'organisateur</b>  <b>Etape 2 : Vérification de la concordance des paramètres <i>in situ</i> dans le rejet</b>  <b>Etape 3 : Vérification de l'absence de dérive après les mesures effectuées dans le rejet</b></p>
16h30 – 17h00	<p><u>Echanges / organisateur</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Retours d'expériences sur la faisabilité des protocoles (blanc, nettoyage, contrôle métrologique)</li> </ul>
17h00	Fin de la première journée

<b>3<sup>eme</sup> journée : Station Epuration de Boissettes, 77350 Boissettes</b>	
8h00	Accueil des participants, des observateurs et des visiteurs
8h30	<u>Arrêt des échantillonneurs</u>
8h30 – 10h00	<u>Contrôle métrologique de l'échantillonneur :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- justesse et répétabilité du volume prélevé</li> <li>- vitesse d'aspiration</li> <li>- prélèvement ponctuel d'un échantillon pour l'analyse des matières en suspension</li> <li>- Collecte de l'échantillon ponctuel par l'organisateur</li> </ul>
10h00-11h00	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Homogénéisation de l'échantillon moyen</li> <li>- Conditionnement dans les flacons fournis par l'organisateur</li> <li>- Collecte des échantillons par l'organisateur</li> </ul>
11h00-11h30	<u>Débriefing</u> <u>Rangement des échantillonneurs</u>
12h00 - 13h30	<u>Repas</u> Fin de l'essai sur site

## **ANNEXE 9**

---

Attribution observateur/participant



Organisme	Nom/Prénom	Organisme observateur	Nom/Prénom
IDHESA	Morvan THEBAUD	VEOLIA CAE	Sandrine DA DALTO
CTC Groupe	Michel OCTRUE	AQUAERIA	Audrey RUAT
LABORATOIRE DE ROUEN	Marc DESAPHY	CTC GROUPE	Cédric Gout
IRH	Mathieu KESSLER	COPREC	Jean-Philippe CIRCAL
AQUAERIA	Gaël LE VELLY	LABORATOIRE DE ROUEN	A. MOUSLI
VEOLIA CAE	Léo BERNARD	LABORATOIRE DEPARTEMENTAL DE L'EAU	Alexandre BARBE
LCDI	Nicolas PIERSON	SOLVAY	Jean-François PELLETIER
BUREAU VERITAS*	DALIBARD Benoit	<b><u>IANESCO</u></b>	<b><u>Christophe DEVAUD</u></b>
LAEPS	Romain MEYNET	LABO DEPART ANALYSES RECHERCHE AISNE	Olivier DANZEL
VEOLIA	Sylvain BUENO	APAVE	Emmanuelle BOSSERT

<b><u>VEOLIA</u></b>	<b><u>Christian COUSTATI</u></b>
----------------------	----------------------------------

\*L'organisme Bureau Veritas ne s'est pas présenté le jour de l'essai suite à un souci de logistique.

Les deux observateurs des organismes **IANESCO** et **VEOLIA** avaient pour mission d'observer les pratiques des différents participants et de mettre en relief les différences.



## **ANNEXE 10**

---

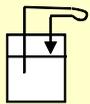
Observations liées aux opérations de prélèvements



IDENTIFICATION ORGANISME		PROTECTION DU PRELEVEUR							Commentaires /Observations
N°participant	code Méthode	Equipements de Protection Individuelle (EPI)					Vaccinations		
		Chaussures ou bottes de sécurité ?	Gilet de signalisation ?	Casque ?	Autres équipements ?	Lesquels ?	Avez-vous été sensibilisé ?	Etes-vous vacciné ?	
1	T TR CNincl 2	oui	oui	oui	oui	gants	oui	oui	/
2	T IR Cincl 2	oui	oui	oui	/	/	oui	oui	/
3	T TA Cincl 2	oui	oui	oui	oui	gants nitrile	oui	oui	/
4	T TT CNincl 2	oui	oui	oui	oui	protection auditive, visière, gants	oui	oui	leptospirose / hépatite B
5	T IA Cincl 2	oui	oui	oui	oui	gants nitriles, pantalon de travail, parka	non	oui	vaccin spécifique : leptospirose
6	T IA Cincl 1	oui	oui	oui	/	/	oui	oui	/
7	PVC TR C 1	oui	oui	oui	oui	gants jetables	oui	oui	manque vaccination leptospirose
9	PintT IA Cincl 1	oui	oui	oui	oui	lunettes, gants, vêtements de protection	oui	oui	suivi par la médecine du travail
10	Tri IR Cincl 1	oui les 2	oui	oui	oui	gants, détecteur de gaz, masque auto sauveteur, lunettes	oui	oui	leptospirose / hépatite B

IDENTIFICATION ORGAN		ECHANTILLONNEUR AUTOMATIQUE REFRIGERE AUTONOME																
N° participant	code Méthode	Informations générales				Parties internes de l'échantillonneur											Modifications apportées pour répondre aux prescriptions AQUAREF	
		Type	Marque	Autonomie et type batteries	Suivi T°C du groupe froid	Nature du bol collecteur	Volume (L)	Fournisseur	Difficultés rencontrées pour l'achat de ce matériel	Nature du tuyau d'aspiration	Longueur (m)	Tuyau d'écrasement (si présent)	Origine achat tuyau	Difficultés rencontrées pour l'achat de ce matériel	Crépine ?	Utilisation crépine systématique ?		Dans quel cas ?
1	T TR CNincl 2	Sigma 900	HACH	Groupe froid = batterie camion ; Tête de prélèvement = batterie	Oui, la température est enregistrée (raccordement COFRAC du	Verre	15 ou 16	Hydreka Neotek	/	Téflon	/	silicone	Flex Europe Industrie	/	non (utilisée pour lest)	non	Elle est utilisée en tant que lest	/
2	T IR Cincl 2	Avalanche	ISCO	12 V	Oui	verre	/	VTEC	prix, solidité	téflon	7,5	silicone	St Gobain	rigidité téflon (courbures), prix	oui	oui	/	tuyau téflon - homogénéisation sur le lieu de prélèvement
3	TTA Cincl 2	Glacier	ISCO	/	oui (sonde extérieure)	verre	15	Neotek	fragilité	Téflon	7,8	silicone	Neotek	rigidité du tuyau	oui	oui	sauf demande client	/
4	TT CNincl 2	Glacier	ISCO	12 V 50A batterie voiture	/	verre (pyrex)	15 L	VWR	Bol collecteur fourni par le labo qui assure le nettoyage ; difficulté =	Téflon	7,5	silicone	Capest	/	/	/	/	Réhausse du groupe froid pour permettre de placer la bonbonne de 15 L / Utilisation de calorifugeage pour isoler le tuyau d'aspiration (éviter glace)
5	T IA Cincl 2	péristaltique	"fabrication maison"	17 Ah pour la tête SIGMA 62 Ah pour le groupe froid	oui	verre	15 L	Verrerie Villeurbanaise	casse au nettoyage	oui	7,5 m dont 0,1 m de crépine inox	silicone	Hydreka	Le tuyau téflon a été pincé lors de la réalisation du blanc en fin de manipulation au niveau de la tête du	oui	non	selon demande des labos ; environ 90% de	L'échantillonneur automatique est constitué d'un groupe froid Waebco sur lequel une tête de préleveur SIGMA a été adaptée. Il s'agit d'un préleveur "maison" non disponible sur le marché. Cet échantillonneur respecte cependant les prescriptions AQUAREF.
6	T IA Cincl 1	sigma 900 SD	Sigma	50 Ah	oui	verre	16,5L	Hydreka	/	téflon	7,5	silicone	Hydreka	/	oui	oui	/	crépine : oui, téflon lesté en inox
7	PVC TR C 1	Avalanche	ISCO	12 V 50Ah 740A (automobile)	non	verre	15 L	oui	/	PVC	7,45	silicone	/	/	/	/	/	flacon récepteur sur mesure
9	PintT IA Cincl 1	SD900	Sigma	>3 j voiture 2 batteries => groupe froid	non	verre	> 15L	Hydreka	Pas d'enregistrement de la température	Exterieur en plastique recouvert en interne	7,5	silicone	Tygon	fragile et honoreux	oui Type hydreka (lest)	oui	/	2 flacons pour la réalisation du blanc et longueur du tuyau
10	Tri IR Cincl 1	SD900	Sigma	12 V 70Amp	non sauf 1 fois	verre	15L/17L	hydreka	Fusibles de la batterie absent car jamais utilisé sur batterie => changement des fusibles	tricoclair car fourni par le labo	7,5	silicone	Neuf à chaque manip, tout est procuré par le labo, sans doute hydreka	pas d'utilisation du téflon car pas besoin. Moins cher que le téflon, donc changé à chaque mesure	oui	oui	tous les cas	Capteur de fluide de l'hydreka pas démontable donc pas lavable. Ne travaille pas selon le protocole Aquaref mais selon des procédures internes Ne travaille pas en autonomie, jamais sur batterie 1 seule ligne de prélèvement

IDENTIFICATION		PROTOCOLE DE NETTOYAGE MIS EN ŒUVRE AU SEIN DE L'ORGANISME POUR LES ECHANTILLONNEURS									
N°participa n	code Métho de	Protocole mis en œuvre		Etape	Du ré p	Autre type de réponse	Automatis é (utilisation machin	Manuel			
		AQUA REF	Autre								
1	T TR CNincl 2	/	Oui	/	/	<b>CAS 1 : 1ère utilisation du tuyau</b> :- Rinçage pendant 24 h à l'eau Evian, - Rinçage pendant 24 h avec HNO3 (pH <2) - Rinçage pendant 24 h à l'eau d'Evian, - Rinçage à l'acétone, - Rinçage 24 h à l'eau d'Evian. Ce protocole est mis en œuvre pour le la vage simultané de : - 75 m de tuyau silicone, - entre 50 et 75 m de tuyau téflon <b>CAS 2 : Lavage après utilisation</b> :- Rinçage à l'eau d'Evian, - Rinçage HNO3 sur 12h, - Rinçage à l'eau d'Evian sur 12h + au moment de l'utilisation : pompage et rinçage avec 8 litres d'effluent <b>Cuve/Crépine/Hélice</b> : Les 3 éléments sont rincés à l'eau du robinet puis nettoyés avec du détergent puis remplissage de la cuve avec HNO3 (pH<2) à minima 48 h ou jusqu'au moment de la prochaine utilisation. La crépine et l'hélice sont introduites dans la cuve à cette étape - Rinçage à l'eau d'Evian, - Rinçage à l'acétone et stockage sous hotte, - Rinçage avec l'effluent au moment de l'utilisation	non	oui, par le préleve ur			
2	T IR Cincl 2	/	Intern e	1/ Eau Claire 2/ Acide nitrique 3/Eau Ultra pure	/	/	oui	/			
3	T TA Cincl 2	/	oui	1/ Eau 2/ Détergent (Decon) 3/Acide acétique 80% dilué au 1/4, 4/ Eau au final	/	/	oui	oui			
4	T TT CNincl 2	?	/	1/ Eau+ détergent 2/ Acide 3/ Base 4/ Solvant 5/ Calcination	/	/	oui	non			
5	T IA Cincl 2	oui	voir remar ques comm entair es	1/ Eau du réseau 2/ Détergent "soude diluée" 3/ Autre : rinçage à l'eau 4/ Acide acétique 5/ Solvant = acétone	/		oui phase 2	autres phases			
6	T IA Cincl 1	oui	/	1/ Eau déminéralisée 2/détergent alcalin 3/acide acétique 4/ Autre : Eau	/	/	oui	non			
7	PVC TR C1	/	LCDI	1/ Détergent liquide vaisselle 2/acide HNO3 +/- 10% 3/solvant acétone 4/eau déminéralisée	/	/	non	oui			
9	PintT IA Cincl 1	/	intern e	Eau triple rinçage Solvant (acétone) Autre rinçage eau déminéralisée Ordre non précisé	/	/	non	oui			
10	Tri IR Cincl 1	+/-	/	Pas d'idée car tout est nettoyé par le labo. Changement des tuyaux et crépine pour chaque mesure.	/	/	oui	non			

IDENTIFICATION											PROTOCOLE DE NETTOYAGE MIS EN ŒUVRE AU SEIN DE L'ORGANISME POUR LES ECHANTILLONNEURS										
		Eléments concernés					Commentaires préleveurs - Retours d'expérience protocole AQUAREF														
N°participa	code Méthode	Collecteur	Tuyau d'aspiration	Tuyau d'écrasement	Système d'agitation hélice	Système d'agitation tuyau distrib	Facilité à mettre en œuvre	Contraintes	Risques associés	Commentaires observateurs											
1	T TR CNincl 2	oui	oui	oui	oui	/	/	/	/	Modalités d'utilisation des tuyaux: - Les tuyaux silicones et téflon sont dédiés à un client et à un point de prélèvement - En fonction de l'état d'encrassement, ils peuvent être pré-nettoyés avec un goupillon avant application du protocole de lavage											
2	T IR Cincl 2	automatique ou manuel	changement tuyau systématique	oui	automatique	oui	/	/	/	Nettoyage du système intégral => acide tourne toute la nuit => nettoyage de toutes les parties fixes en même temps											
3	T TA Cincl 2	oui automatique	non, manuel	non, manuel	non, manuel	non, manuel	/	/	/	/											
4	T TT CNincl 2	/	non, neuf à chaque manip	non, neuf systématique (RSDE)	oui, envoi au labo pour lavage	non	/	/	/	Difficultés pour hélice en raison du diamètre du bol => utilisation d'une hélice "repliable" fournie par VWR ; Homogénéisation par agitation "en canard" utilisée si eau claire ou peu chargée voir schémas sur feuille observateur											
5	T IA Cincl 2	oui	oui sauf acétone	oui sauf acétone	oui	oui sauf acétone	oui	ringage final à l'acétone	Evacuation de ce déchet	Exposition des salariés La société a adapté son protocole habituel de lavage pour coller au protocole AQUAREF. Une phase de lavage au détergent (typol) a été remplacée par un nettoyage à la soude diluée à 100g/L. Le ringage à l'acétone a été rajouté. Ce protocole est désormais utilisé pour les prestations RSDE. Le suivi de la température est effectué dans l'enceinte réfrigérée à l'aide d'un thermomètre mini/maxi. La vérification de ce thermomètre est effectuée sur la gamme de température 0-20°C. Le bol collecteur utilisé de 15L est à géométrie rectangulaire avec ouverture totale voir schéma. Les tuyaux téflon sont validés par lot complet => les tuyaux téflon sont nettoyés en début de campagne RSDE et dédiés au même client. Le segment de pompage silicone est également dédié à un seul client. Lors de la réalisation du blanc "in situ", le technicien a opté pour le protocole suivant : 1/ Purge préalable d'1L d'Evian 2/ Deuxième purge d'1 L. Les 2 purges d'1 litre du circuit d'aspiration ont été rejetées (circuit ouvert) 3/ Pompage continu de 3 L puis arrêt du préleveur 1 minute. 4/ 2ème pompage continu de 3L 5/ Les 2 litres restant ont ensuite été pompés à raison de 300 mL toutes les 2 minutes.											
6	T IA Cincl 1	oui	oui diam 3 mm ?	oui 3mm	oui	oui tuyau prélèvement	/	/	/	/											
7	PVCTR C 1	oui	oui tuyau neuf rincé à l'eau suprapure	oui tuyau neuf rincé à l'eau suprapure	oui rinçage eau suprapure	oui rinçage eau suprapure	/	/	/	Rinçage de la crépine + tube aspiration + segment de pompage + flacon récepteur + tuyau répartition + agitateur par circulation d'eau ultrapure quand la chaîne est assemblée et prête à fonctionner											
9	PintT IA Cincl 1	oui	oui	oui	oui	oui tuyau ayant servi au prélèvement	Installation	de tuyau inadapté (trop long)	- Epuisement de la batterie, risque d'une mauvaise purge - Double risque de contamination notamment par les COV risque de casse, pollution - Le syphonage ne permet pas toujours de purger le tuyau entre 2 flacons avec le risque de décantation des MES	Bonne maîtrise des risques associés aux risques de pollutions Les blancs sont réalisés en laboratoire avec 8 l d'Evian en bouteille plastique : l'eau est disposée dans le flacon collecteur de l'échantillonneur et la pompe sert à la faire circuler en boucle par cycle environ 30mm de pompage 15mm d'arrêt tuyau plein afin d'éviter au maximum le contact avec l'air ambiant 											
10	Tri IR Cincl 1	oui	non changé	non changé	oui	/ siphonage tuyau	/	/	/	/											

IDENTIFICATION ORGAN		BLANCS DE SYSTÈME DE PRELEVEMENT													Commentaires
N°participa nt	code Méthode	Protocole RSDE ou STEU / Méthodologie			Blanc de système de prélèvement réalisé					Contrôle des moyens sur le terrain					
		Eau utilisée	Durée ou temps de contact	Substances contrôlées	Lors de chaque prélèveme nt	Tous les X prélèveme nts	A la demande du client	Critères d'acceptabil ité du blanc	Actions mises en œuvre en cas de non respect du critère	2 flacons verre nettoyés	Tuyau d'aspiration nettoyé	Hélice nettoyée	Tuyaux de distribution nettoyés	Maîtrise de la contaminati on durant l'étape	
1	T TR CNind 2	Evian	24 h	Celles du client	non	1 blanc par campagne	oui	<LQ +/- incertitude	Blanc recommencé	oui	oui	oui	oui	oui	Précisions sur la réalisation des blancs : Les blancs sont réalisés _____ 2 mois avant une campagne RSDE/STEU. Ils sont proposés au client systématiquement. Si non conforme, l'organisme refait un blanc, les coûts étant à sa charge. L'organisme réalise en plus un blanc semestriel au laboratoire. Les analyses réalisées sur les blancs : Ceux gérés pour le client : analyses demandées pour le client Ceux réalisés par l'organisme : toutes les molécules Protocole appliqué le jour de l'essai pour la réalisation du blanc. - Rinçage du tuyau de prélèvement - Calibrage du volume unitaire à 300 mL - Programmation du préleveur = 300 mL/3 min - Remplissage du flacon Blanc, au moyen de la pompe péristaltique du préleveur.
2	T IR Cind 2	Extra pure	3 h	COT ...	non	/	oui	<LQ	vérification procédure de nettoyage + avertissement du client	oui	oui	oui	oui	oui	Utilisation de 2 préleveurs
3	T TA Cind 2	Ultrapur	minimum 3h	selon demande client	non	/	oui	<LQ	refait la mesure	oui	oui	oui	oui	oui	/
4	T TT CNind 2	ultrapure fournie par le labo	blanc sur 24 h au local	renvoi au labo qui refait les analyses du volant RSDE	non	le blanc est fait à chaque nouveau lot de tuyau	/	<LQ	unique problème rencontré sur les COT => remise en place procédure de rinçage	oui	oui (neuf)	oui	oui (neuf)	oui	Tous les flacons sont nettoyés par le labo
5	T IA Cind 2	L'eau utilisée pour les blancs est fournie par	3 h en continu	substances recherchées lors des campagnes RSDE du	/	/	oui	/	contre analyse du blanc	oui	oui	oui	oui	oui	Le flacon "métaux" a été rempli à l'aide du préleveur automatique en direct. Un flacon verre intermédiaire a ensuite été rempli pour compléter à ras bord le flacon "métaux"
6	T IA Cind 1	Evian	3 h mini	métaux, substances RSDE	non	/	oui	<LQ	à la première mission	oui	oui	oui	oui	oui	/
7	PVC TR C 1	Evian	09=17 (+/- 1mn) ??	métaux	non	chaque début de campagne	/	non maîtrisé par l'agent préleveur	/	oui	oui	oui	oui	oui	Contact possible tuyau sur échantillonneur ; chaîne nettoyée par circulation d'eau suprapure Surveillance agitation +/- 100 RPM, pas de vortex voir schéma
9	PintT IA Cind 1	Evian	3 h	Celles demandées par le client dans le cadre du RSDE	non	environ 1/semaine	oui	ne sait pas	recontrôle, Ne fait pas les rapports de mesures	oui	oui	oui	oui	oui	Bonne connaissance des risques
10	Tri IR Cind 1	Evian	3 h	Tous les éléments de l'analyse à faire	non si demandé par le client	2 fois /an	oui	c'est le labo	ne sait pas répondre car ne réalise pas les rapports et pas non plus beaucoup de terrain non plus	oui	oui	oui	oui c'est le même	oui	Lavage du tuyau avec 1L d'Evian puis passage des 10L pendant 3h et ici pendant 30 min. Pas de mise en place du système d'agitation pour le blanc Pas de calibration avant le blanc mais après Problème du transport des échantillons : JO 1 blanc = 1 transport d'échantillon. Si blanc réalisé sur site, eau d'Evian préalablement réfrigérée au labo. J1 : prélèvement acheminé en début d'après-midi car problème de l'envoi des échantillons en sous-traitance (LDA26 ou IPL) pour les analyses non réalisées par CAE (St Maurice)

IDENTIFICATION ORGAN		PRELEVEMENT DE L'EAU DE REJET							
		Conditions : Asservissement au temps, volume unitaire = 120 mL ; Lieu de prélèvement imposé ; profondeur imposée = 2,30 m							
N°participant	code Méthode	Contrôles minimum mis en œuvre avant démarrage	Lancement du programme heure	Lancement du programme volume programmé	Commentaires observateurs	Arrêt du programme heure	Arrêt du programme volume récupéré en L	Problèmes rencontrés durant l'échantillonnage	Commentaires
1	T TR CNincl 2	- Justesse volume / vérification de l'enregistreur de température Au déclenchement du prélèvement : - attente de la réalisation de 2 prélèvements - vérification de l'asservissement - vérification que l'effluent prélevé parvient bien dans le flacon collecteur	14h30	120 mL unitaire	/	8h30	environ 6 L	Arrêt batterie 107 prélèvements mais volume unitaire < 120 mL	/
2	T IR Cincl 2	Volume unitaire Vitesse d'aspiration	14h33	120 mL	Repositionnement crépine (bouchée par téflon) avant démarrage programme	8h15	environ 13 L (visuel)	/	T°C enceinte = 0,5 °C 108 prélèvements
3	T TA Cincl 2	Volume, vitesse, température	14h30	120 mL	/	8h20	environ 13L	tuyau écrasé _ de l'essai => difficultés de répétabilité	107 échantillons réalisés
4	T TT CNincl 2	Volume unitaire = vérifié 5 fois durant la mesure. Une fois avant une fois après + 3 prélèvements entre 2 ? Vitesse contrôlée au chrono sur une longueur donnée Contrôle visuel état du flacon (propreté)	14h30	120 mL	107 prélèvements effectués	8h20	lecture graduation 14 L	gel dans le tuyau pour le remplissage des flacons	/
5	T IA Cincl 2	1/ Vérification de la charge de la batterie et du bon fonctionnement du groupe froid 2/ Contrôle de la vitesse d'aspiration (longueur du tuyau / temps d'aspiration = vitesse) 3/ Calibration du volume unitaire prélevé	14h30	120 mL / 10 minutes pendant 8 h	Pas de problème particulier rencontré lors du lancement	8h30	environ 14 L	RAS	Préleveur pas complètement de niveau (défaut de place) - Le flacon était en limite de
6	T IA Cincl 1	Au labo : Vitesse d'aspiration, volume unitaire, répétabilité. Mise en route groupe froid 2 heures avant prélèvements ; contrôle pompe fait 1x/an ; contrôles batteries ; nettoyage matériel selon protocole RSDE	14h30	120 mL	107 prises d'essai	8h20	environ 12,5 L	/	/
7	PVC TR C 1	Vérification du matériel avant de partir (charge batterie, fonctionnement matériel) changement de batterie	14h30	120 mL	108 prises d'essai	8h30	14L	/	/
9	PintT IA Cincl 1	Vérification de la programmation départ et arrêt batterie	14h30	120 mL	Etalonnage et vérification avec une éprouvette	8h20	environ 14L	RAS 107 prélèvements effectués	Le groupe froid n'a pas eu a fonctionner
10	Tri IR Cincl 1	Contrôle de la batterie avant de partir avec Multimètre. VP : nombre de m3/jour pour déterminer le nombre d'échantillons pour 24 heures. Objectif : avoir 15 L au final. Démarrage du groupe froid, vérif de T°C, blanc si besoin et acheminement au labo avant 12h pour démarrage du prélèvement début d'après-midi.	14h30	120 mL ttes les 10 minutes	S'assure de la bonne disposition du tuyau pour ne pas avoir de point bas et ne pas tromper le détecteur de fluide. Crépine mise en place à mi-hauteur d'eau/canal.	8h15	108 prélèvements * 120 mL = 13 L	RAS	/

IDENTIFICATION ORGAN		HOMOGENEISATION DE L'ECHANTILLON MOYEN COLLECTE							Maîtrise de l'étape d'homogénéisation							
		Méthode mise en œuvre pour l'homogénéisation			Moyens développés pour faciliter l'agitation sur le terrain ?											
N°participa nt	code Méthode	Nature de la pale (inox, téflon ...)	Type de pale (flux axial, flux radial)	Nom de la pâle (hélice marine, quadripale ...)	Schéma de la pale	Perceuse sans fil	Support	Autres à préciser	Couvercle ou tête de l'échantillonneur	Protection du préleveur (gants,...)	Commentaires	Temps d'agitation	Hauteur de l'hélice/pâle : 1/5 par rapport à l'interfac	Hauteur de l'hélice/pâle : autre à préciser	Inclinaison de l'hélice ?	Commentaires
1	T TR CNincl 2	Téflon	radial	voir photo	voir photo	oui	oui	Vitesse d'agitation conforme (limite vortex) Tuyau au fond de la cuve	Tuyau de prélèvement au sol puis essuyage avant introduction dans cuve pour fractionnement	conforme	Pompage avec tuyau de prélèvement et pompe péristaltique du préleveur	continu	/	/	non	/
2	T IR CIncl 2	inox	voir photo	voir photo	voir photo	non	oui	branchement électrique	/	/	/	10 minutes	/	/	oui	/
3	TTA CIncl 2	téflon	axial	quadripale	/	oui	oui	socle en bois avec ouverture adaptée au flacon	/	gants	flacon sort du préleveur	3 min	oui	/	oui	/
4	TTT CNincl 2	téflon / 5 min d'agitation	rapide voir schéma	voir schéma	/	agitateur	oui	agitateur Eurostar sur support	/	gants	agitation = 378 tours/min	5 minutes	non	/	non	/
5	TIA CIncl 2	inox	flux axial	quadripale	/	oui	oui	Le préleveur est posé sur un chariot. Le système de fixation de la perceuse (tige filetée) est fixé sur le chariot.	ok	oui	/	environ 5 minutes	non	/	oui	L'aspiration de l'échantillon se fait en fond de flacon
6	TIA CIncl 1	inox	flux axial	quadripale	voir schéma	oui	non	/	/	gants	/	/	oui	/	oui	/
7	PVC TRC 1	/	bareau magnétique téflonné + agitateur	/	voir schéma	/	/	agitateur magnétique	/	/	agitation lente	5 minutes	/	/	/	/
9	PintT IA CIncl 1	inox	axiale	type hélice	tripale type bateau	oui	non	Pas de support, en général 2 personnes sur site  Christophe DEVAUX!!!	Le flacon est sorti de l'échantillonneur pour l'homogénéisation et la mise en flacon	gants	Présence de 2 techniciens ou de l'exploitant qui tient la perceuse durant l'homogénéisation.	1 à 2 minutes	oui	/	oui	Pas de purge systématique entre 2 flacons risque de dépôt
10	Tri IR CIncl 1	inox	radial	pâle inox tenu en main par 1 des 2 préleveurs sur site	voir schéma	oui	non	Flacons de transfert utilisés pour remplir le COV (verre vrün)	maintenu par carton	gants	pas de purge préalable au remplissage des flacons	pendant toute la durée et 5 minutes avant remplissage	oui	/	oui	/

IDENTIFICATION ORGAN		Distribution								imposé flacon/flacon	Remplissage des flacons et mise en glacière							Maîtrise de la distribution	
N° participant	code Méthode	Système utilisé	Soutirage d'un volume	Volume (mL)	Nombre de soutirages	Agitation maintenue pendant la distribution ?	Commentaires	Mode de distribution couramment mis en œuvre dans le cadre du RSDE	Respect des consignes ?	1er flacon rempli => COV	2e flacon rempli => COT/Anions	3e flacon rempli => Métaux	4e flacon rempli => Autres	Ordre chronologique respecté ?	Remplissage ras bord respecté ?	Si non, pour quel(s) flacon(s) ?	Maîtrise de la contamination durant la distribution	Commentaires	
1	TR CNincl 2	pompe péristaltique échantillonneur	oui	/	1	oui	Purge manuelle. Arrêt quand tuyau vide. Au moment du fractionnement	flacon par flacon	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	/	oui	Pas de contact manuel avec l'échantillon	
2	TIR Cincl 2	pompe péristaltique échantillon	/	/	/	oui	/	3 remplissages partiels 1/3 1/3 1/3 ensemble des flacons	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	/	oui	/	
3	TTA Cincl 2	pompe péristaltique échantillonneur	non	/	/	oui	batterie de recharge présente sur le site	3 remplissages partiels 1/3 1/3 1/3 ensemble des flacons, hors COHV	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	/	oui	/	
4	TT CNincl 2	tuyau de distribution (ou siphonage)	/	20 secondes	/	oui	difficultés liées à la cristallisation glace dans tuyau	flacon par flacon	oui	oui	oui	oui	/	oui	oui	/	oui	Attention de ne pas toucher le liquide avec les gants durant le remplissage des flacons	
5	TIA Cincl 2	pompe péristaltique échantillonneur	oui	1500	1	oui	Le technicien a soutiré 1,5 L qui ont été jetés. La géométrie du	flacon par flacon	OUI	oui	oui	oui	oui	oui	oui	/	non	L'eau stagnante dans le tuyau a gelé pendant la phase d'homogénéisation	
6	TIA Cincl 1	pompe péristaltique	oui	250	10	oui	/	flacon par flacon	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	/	oui	/	
7	PVC TR C 1	pompe péristaltique échantillonneur	oui	500	/	oui	utilisation du tuyau d'aspiration du prélèvement	flacon par flacon	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	/	oui	risque de contamination (extérieur du tuyau immergé dans flacon récepteur)	
9	PintTIA Cincl 1	pompe péristaltique échantillonneur	oui	/	/	oui	Le tuyau est vide avant de commencer à remplir les falcons	flacon par flacon	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	Pour les COV : remplissage d'un flacon verre transidé	oui	pas habitué aux flacons COV à sertir. Habituellement flacons à vis.	
10	Tri IR Cincl 1	pompe péristaltique échantillonneur	non	/	0	oui	2 personnes pour tout prélèvement	flacon par flacon pas d'ordre	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	/	/	Utilisation d'un flacon verre brun pour terminer le remplissage des 2 flacons COV	

IDENTIFICATION ORGAN								
		distribution et remplissage						
N°participa nt	code Méthode	Bonne organisation générale	Commentaires	Réflexe de conserver les échantillon s au frais	Commentaires	Que fournissez- vous au labo d'analysé	si autre, précisez	Autres commentaires
1	T TR CNincl 2	oui	Début étape de fractionnement : 1 seul flacon pour COHV, COT, Métaux, Anions En fin de fractionnement : réalisation d'1 flacon COHV + métaux avec volume restant  Flacons avant remplissage posés dans bssine propre.	oui	/	échantillon seul	Devis Fiche de prélèvement Fiche terrain	/
2	T IR Cincl 2	oui	/	oui	/	échantillon + relevé terrain	/	/
3	TTA Cincl 2	oui	/	oui	/	échantillon + relevé terrain	/	préleveur attaché à un labo
4	TTT CNincl 2	oui	Bonne maîtrise des séquences (mise en place, programmation...) et organisation générale Aménagements => préleveur/hélice, intervenants	oui	/	/	/	/
5	T IA Cincl 2	oui	Le technicien a du couper le tuyau d'aspiration. Au cours de la manipulation, une pince de fixation est tombée dans l'échantillon. Globalement, l'organisation de terrain était bonne, mais les conditions terrain ont perturbé la manipulation.	oui	/	échantillon + relevé terrain	/	/
6	T IA Cincl 1	oui	/	oui	/	échantillon + relevé terrain	/	/
7	PVCTR C 1	oui	Précaution lors de la manipulation du tuyau pour éviter de contaminer l'extérieur	oui	/	échantillon + relevé terrain	photos, info météo, conditions de travail	Observation des MES avant de commencer l'aliquotage
9	PintT IA Cincl 1	oui	/	oui	frigo dans la voiture	autre	Feuille de renseignements du laboratoire	L'échantillonnage se fait toujours sur site, les flacons sont placés dans le frigo puis en glacière lors du dépôt chez Iz transporteur en fin de journée. La feuille de renseignements reprend les données principales pour l'édition du rapport d'analyse: date, heure, durée, nombre de prélèvement, norme associée, volume sur la durée du prélèvement (champs obligatoire pour l'édition du fichier .XML Réalisation d'un blanc?
10	Tri IR Cincl 1	oui	Enregistrement T°C mis dans la glacière en fin d'échantillonnage	oui	RAS	échantillon + relevé terrain	volumes journaliers	Cas habituel : remplissage de tous les flacons directement au segment de pompage puis remplissage d'1 verre brun supplémentaire pour terminer le remplissage de tous les flacons. Puis étiquetage après remplissage et mise en place dans la glacière. Avec la demande d'analyse et références devis + formulaire de prélèvement (avec volume journalier)

IDENTIFICATION ORGAN		CONTRÔLE METROLOGIQUE DES APPAREILS DE TERRAIN																			
N° participant	code Méthode	pH										Conductivité									
		Marque	Type de sonde	Identification / Référence qualité	Contrôles métrologiques avant mesure	Date du dernier contrôle métrologique /	Type de solutions utilisées	Température lors de l'étalonnage	Nombre de points lors de l'étalonnage	Critères d'acceptation pour l'étalonnage	Critères d'acceptation pour la vérification	Marque	Type de sonde	Identification / Référence qualité	Contrôles métrologiques avant mesure	Date du dernier contrôle métrologique /	Type de solutions utilisées	Température lors de l'étalonnage	Nombre de points lors de l'étalonnage	Critères d'acceptation pour l'étalonnage	Critères d'acceptation pour la vérification
1	T TR CIncl 2	WTW 350 multiparamètres	Sentix 41 Utilisation : pH : 0-14 Temp : 0-80°C	12SPH40B	au labo	Etalonnage mensuel, date non communiquée	4-7-10 Etalons de référence	Minimum 20°C	3 points	L'étalonnage est validé par l'étape de vérification pour les	tolérance pH : +/- 0,3	WTW 350 multiparamètres	Tétracon 325	12SCO08B	au labo	Etalonnage mensuel, date non communiquée	501 µS ou solution de contrôle	entre 20 et 25 °C	1 point	L'étalonnage est validé par l'étape de vérification	5% de la valeur vérifiée
2	T IR CIncl 2	Acteon 3000	Aqua	sonde : 122008101 multiparamètre : B207	sur site, au labo	27/01/2012	4, 7 et 10	25°C	3 points	/	0,2	Acteon 3000	Aqua	sonde : 122008101 multiparamètre : B207	sur site, au labo	27/01/2012	1413 µS	25°C	1 point	/	non connu par le technicien
3	T TA CIncl 2	WTW	SENTIX 41	P 1309	calibration mensuelle et vérif sur site	13/01/2012	4 et 10	20°C	2 points	57 mV	/	WTW	TETRACON 325	P 1309	/	13/01/2012	500 et 1000	/	/	/	/
4	T TT CIncl 2	ODEON	PONSEL SN - PPHRA-0277	21M527	Les 2 généralement au labo	27/01/2012 étalonnage	HANNA	/	2 points 4, 7 ou 7, 10	?	+/- 0,2 Ph	ODEON	PONSEL SN - PC4EA-0179	21M527	Les 2 généralement au labo	27/01/2012 étalonnage	HANNA	/	1 point 1413	?	+/- 10%
5	T IA CIncl 2	WTW 340	Sentix	MULTI 2	au labo	étalonnage 27/01 vérification 30/01	pH 7 (Fisher) pH 4 (4,01 HANNA)	au labo => T°C ambiante	2 points	selon critère fournisseur de l'appareil	contrôle à 7 Le pH doit être compris entre 6,98	WTW 340	TETRACON 325	MULTI 2	au labo	étalonnage 27/01 vérification 30/01	1413 µS/cm HANNA	au labo => T°C ambiante	1 point	1343 et 1483	+/- 5% puis recalibration
6	T IA CIncl 1	YSI	Sonde multi YSI quatro	MULTI 02	au labo : vérification	25/01/2012	4, 9 (étalonnage)	20°C	2 points	/	+/- 0,05 pH	YSI	Sonde multi YSI Quatro	MULTI 02	au labo : vérif +	25/01/2012	0-1413	20°C	2 points	/	+/- 2,5%
7	PVC TR C 1	Neotek Ponsel ODEON	Neotek Ponsel ODEON	Neotek Ponsel ODEON	1/semaine	27/01/2012	Radiometter	TA 21°C	2 points 7,00 et 4,00	+/- 5%	/	Neotek Ponsel ODEON	Neotek Ponsel ODEON	Neotek Ponsel ODEON	1/semaine	27/01/2012	Radiometter	TA 21°C correction auto	2 points 1413 et 1280	/	/
9	PintT IA CIncl 1	HACH	Potentiomètre	pH 6	au labo	27/01/2012	CARLO RBA	LABO	2 pH 4 et 7	± 0,1	± 0,1	HACH	Potentiomètre	pH 6	au labo	27/01/2012	CARLO RBA	LABO	1 point	3%	3%
10	Tri IR CIncl 1	WTW Multiline P4	pH	pH EP	vérif sur site et si dérive étalonnage	30/01/2012 ; 1 contrôle sur site à pH 7 et 10	HANNA jetable	toujours sur le terrain	sur 2 points pH 7 et 4	0,1	pas certain, pas la procédure pour vérifier	WTW Multiline P4	/	sonde assainissement	sur site uniquement	30/01/2012	hANNA jetable	toujours sur le terrain	1 mesure	/	ne sait pas

IDENTIFICATION ORGAN		CONTRÔLE METROLOGIQUE DES APPAREILS DE TERRAIN								
		Température								
N°participa nt	code Méthode	Marque	Type de sonde	Identificati on / Référence qualité	Contrôles métrologiq ues avant mesure	Date du dernier contrôle métrologiq ue /	Nombre de points lors de l'étalonnag e	Critères d'acceptatio n pour l'étalonnag e	Critères d'acceptatio n pour la vérification	Commentai res
1	T TR CNcl 2	WTW 350 multiparam ètres	Résistance métallique	12THE04B	au labo	juillet 2011 domaine : 0-45°C	non communiqué	non communiqué	non communiqué	/
2	T IR Cind 2	Thermomètre RS 1313	/	THER 118	au labo	18/01/2012	labo	/	/	/
3	T TA Cind 2	WTW	intégrée SENTIX 41	P 1309	/	13/01/2012	/	/	/	/
4	T TT CNcl 2	ODEON	PONSEL SN - PPHRA - 0277	21M527	Les 2 généralement au labo	23/01/2012 uniquement température	3 points sur 1 bain : 5°C, 20°C, 44°C	/	/	Les procédures sont disponibles dans le véhicule
5	T IA Cind 2	WTW 340	Sonde température de la sentix ou de la	MULTI 2	/	les sondes température ne sont pas raccordées	/	/	/	les sondes température ne sont pas encore raccordées
6	T IA Cind 1	YSI	Sonde multi YSI Quatro	MULTI 02	vérif / 6 mois	à 0,2°C près	/	/	+/- 0,2°C	/
7	PVCTRC 1	Neotek Ponsel ODEON	Neotek Ponsel ODEON	Neotek Ponsel ODEON	1/semaine	27/01/2012	/	/	/	/
9	PintTIA Cincl 1	HACH	Pt 100	pH 6	au labo	27/01/2012	/	/	/	/
10	Tri IR Cind 1	WTW Multiline P4	/	/	non	réalisée 1 fois par an avec thermomètre raccordé / labo	/	/	/	température mesurée avec le pH- mètre



# **ANNEXE 11**

---

## Algorithmes statistiques



Le traitement statistique et l'interprétation des données ont été réalisés selon la norme NF ISO 5725-5<sup>44</sup>. La méthode NF ISO 5725-5 ou analyse robuste à l'avantage de calculer la valeur assignée et autres paramètres statistiques à partir de la totalité des données y compris celles qui pourraient être jugées comme suspectes par un dire d'expert ou par un test de valeur aberrante : le traitement des données appliqué minimise le poids des valeurs suspectes c'est à dire des valeurs « extrêmes », pour que ces dernières n'impactent pas de façon significative la valeur de cette valeur assignée. Ainsi, les calculs de la valeur assignée (valeur de référence), des écarts types ne sont pas affectés par le jugement de l'analyste des données. Les résultats des participants sont traités en toute impartialité et transparence.

**Détermination de la moyenne robuste :**

La valeur assignée est prise égale à la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de l'essai d'intercomparaison. Même si des valeurs aberrantes sont détectées par les tests de valeurs aberrantes, elles ne sont pas exclues pour le calcul de la moyenne robuste (cf point 3).

La moyenne robuste  $x^*$  est calculée en appliquant l'algorithme A. Les itérations sont répétées jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est à dire que la 3ième décimale arrondie de la moyenne robuste et de l'écart-type robuste ne change plus.

La moyenne  $\bar{x}_i$  de chacun des  $p$  participants est calculée puis les  $p$  moyennes sont classées par ordre croissant.

- La valeur initiale de la moyenne robuste  $x^*$ , est égale à la médiane des  $p$  moyennes.

$$x^* = \text{médiane de } \bar{x}_i \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

La valeur initiale de l'écart-type robuste  $s^*$  est égale à :

$$s^* = 1,483 \times \text{médiane de } |\bar{x}_i - x^*| \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

- La valeur de  $x^*$  est mise à jour comme suit :

$$\varphi = 1,5 \times s^*$$

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi & \text{si } \bar{x}_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi & \text{si } \bar{x}_i > x^* + \varphi \\ x_i & \text{sinon} \end{cases}$$

Pour chaque valeur  $\bar{x}_i$ , il est calculé :

La nouvelle valeur de moyenne robuste est égale à :

$$x^* = \frac{\sum_{i=1}^p x_i^*}{p}$$

La nouvelle valeur d'écart-type robuste est égale à :

$$s^* = 1,134 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_i^* - x^*)^2}{p-1}}$$

**Calcul de l'écart type de reproductibilité :**

<sup>44</sup> ISO 5725-5 : Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesure –Partie 5 : Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée

L'écart-type de reproductibilité  $S_R$  est donné par l'équation suivante :

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$$

Avec :

$S_r$  : écart-type de répétabilité

$S_L$  : écart-type interlaboratoire

L'écart-type de répétabilité  $S_r$  est calculé comme suit :

$$S_r = w^*$$

Où :

$w^*$  est l'écart type robuste, obtenue par application de « l'algorithme S ».

L'algorithme S fournit une valeur combinée robuste des écarts types auxquelles il est appliqué.

L'écart type  $w_i$  entre les 2 résultats de mesurages de chacun des  $p$  participants est calculée puis les  $p$  écarts-type sont classés par ordre croissant.

La valeur initiale de  $w^*$  est égale à la médiane des  $p$  écarts-types.

$$w^* = \text{médiane de } w_i \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

La valeur de  $w^*$  est mise à jour comme suit :

$$\psi = \eta \times w^*$$

$$w_i^* = \begin{cases} \psi & \text{si } w_i > \psi \\ w_i & \text{sinon} \end{cases}$$

Pour chaque valeur  $w_i$ , il est calculé :

La nouvelle valeur d'écart type robuste est égale à :

$$w^* = \xi \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (w_i^*)^2}{p}}$$

$$\text{Avec } \begin{cases} \eta = 1,645 \\ \xi = 1,097 \end{cases}$$

L'estimation robuste de  $w^*$  est répétée par itération jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est à dire que la 3ième décimale arrondie de  $w^*$  ne change plus.

L'écart-type interlaboratoire  $S_L$  est calculée comme suit :

$$S_L = \sqrt{S_d^2 - \frac{S_r^2}{n}}$$

Où :

$S_d$  est une estimation robuste de l'écart-type des moyennes des laboratoires, soit  $S_d = s^*$

$n$  est le nombre de mesurages réalisés par chaque laboratoire.

Si  $S_d - \frac{S_r^2}{n} < 0$  alors  $S_L = 0$ .

## Tests de valeurs aberrantes

### Test de Cochran

Le test de Cochran est un test de variabilité intralaboratoire. Il permet de détecter les valeurs aberrantes en termes de dispersion et permet donc de tester l'homogénéité des écarts-types de répétabilité obtenues pour un essai. Le test de Cochran ne s'applique que pour les données des laboratoires qui ont effectué au moins deux mesures pour un même matériau d'essai.

Lorsque le test conduit à la détection d'un résultat aberrant ou douteux, une analyse des données sera effectuée pour en rechercher la cause.

La statistique  $C$  du test de Cochran est calculée comme suit :

$$C = \frac{S_{i,\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

Où :

$S_i$  est l'écart-type du laboratoire  $i$ ,

$S_{i,\max}$  est l'écart-type maximum parmi les écarts-types des  $p$  laboratoires participants.

La valeur de la statistique  $C$  est comparée aux valeurs critiques à 5 % et à 1 % :

- Si la statistique du test est  $\leq$  à sa valeur critique à 5 %, le résultat est considéré comme correct ;
- Si la statistique du test est supérieure à la valeur critique à 5 % et inférieure ou égale à la valeur critique à 1 %, le résultat est considéré comme douteux ;
- Si la statistique du test est  $>$  à la valeur critique à 1 %, le résultat est considéré comme aberrant et est exclu.

Les valeurs critiques utilisées pour le test de Cochran sont données en §8.1 (tableau 4) de la norme NF ISO 5725-2.

### Tests de Grubbs

Soit un ensemble de données  $x_i$  pour  $i = 1, 2, \dots, p$ , rangées en ordre croissant, alors pour déterminer si la plus grande observation est une valeur aberrante en utilisant le test de Grubbs, calculer la statistique de Grubbs,  $G_p$  :

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{s}$$

Où  $\bar{x}$  et  $s$  est sont respectivement la moyenne et l'écart-type de l'ensemble des données  $x_i$  pour  $i = 1, 2, \dots, p$ .

Pour tester la signification de la plus petite observation, calculer la statistique du test

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$$

- Si la statistique du test est inférieure ou égale à sa valeur critique à 5 %, l'individu testé est accepté comme étant correct.
- Si la statistique du test est supérieure à la valeur critique à 5 % et inférieure ou égale à la valeur critique à 1 %, le résultat est considéré comme douteux ;
- Si la statistique du test est supérieure à sa valeur critique à 1 %, l'individu testé est appelé valeur statistique aberrante.

Si le test simple ainsi mis en application ne détecte pas de valeur aberrante, le test double de Grubbs décrit ci-dessous est appliqué.

Pour tester si les deux plus grandes observations peuvent être des valeurs aberrantes, calculer la statistique du test de Grubbs,  $G$ :

$$G = \frac{s_{p-1,p}^2}{s_0^2}$$

Où

$$s_0^2 = \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2,$$

$$s_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (x_i - \bar{x}_{p-1,p})^2,$$

$$\bar{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} x_i.$$

Alternativement, pour tester les deux plus petites observations, calculer la statistique du test de Grubbs, G :

$$G = \frac{s_{1,2}^2}{s_0^2},$$

Où :

$$s_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^p (x_i - \bar{x}_{1,2})^2,$$

$$\bar{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^p x_i.$$

Les valeurs critiques utilisées pour le test Grubbs sont données au §8.2 tableau 5 de la norme NF ISO 5725-2.

## **ANNEXE 12**

---

Données brutes et approche robuste des résultats  
Substances



Substances ou Paramètres	Données brutes				Synthèse statistique – Approche robuste selon NF ISO 5725-5					
	Nombre de valeurs <sup>ε</sup>	Moyenne Globale	Ecart-type reproductibilité $S_R$	Ecart-type de répétabilité $S_r$	Moyenne robuste	Incertitude type $u_x$ (moyenne robuste)	Reproductibilité		Répétabilité	
							Ecart-type reproductibilité $S_R$	Incertitude élargie * (k=2) relative $\pm$	Ecart type répétabilité $S_r$	CV <sub>rép</sub> en %
COT	18	4,29	0,164	0,135	4,31	0,049	0,141	6,56%	0,113	2,62%
Azote ammoniacal	18	0,42	0,038	0,020	0,42	0,012	0,030	14,24%	0,017	4,07%
Nitrates	18	4,04	0,179	0,024	4,07	0,034	0,083	4,07%	0,024	0,58%
Nitrites	18	0,14	0,004	0,002	0,14	0,001	0,003	4,55%	0,001	0,66%
Matières en suspension	18	6,46	0,475	0,353	6,49	0,202	0,522	16,08%	0,286	4,40%
Phosphore	18	655,61	120,10	61,54	659,36	49,34	122,05	37,02%	41,75	6,33%
Chloroforme	18	0,07	0,032	0,028	0,07	0,013	0,033	90,26%	0,022	29,98%
Toluène	18	0,10	0,059	0,022	0,07	0,009	0,023	66,06%	0,016	21,90%
(m+p) xylène	18	0,11	0,109	0,024	0,10	0,055	0,117	244,02%	0,015	16,17%
Cuivre	18	4,40	6,135	0,179	2,39	0,078	0,229	19,20%	0,185	7,77%
Fer	18	1564,22	520,591	248,865	1567,47	228,535	557,180	71,09%	138,682	8,85%
Manganèse	18	24,94	0,716	0,716	24,94	0,122	0,786	6,30%	0,786	3,15%
Rubidium	18	12,91	0,163	0,155	12,91	0,057	0,182	2,81%	0,168	1,30%
Strontium	18	214,83	4,825	4,825	214,50	/	5,293	4,93%	5,293	2,47%
Titane	18	5,79	0,967	0,586	5,79	0,413	1,037	35,80%	0,430	7,43%
Zinc	18	49,39	50,215	3,106	33,38	1,543	4,192	25,12%	2,777	8,32%

ε : le nombre de valeurs correspond aux 18 résultats correspondant aux 2 sous échantillons issus des prélèvements réalisés par chaque opérateur (9 opérateurs au total).

\* : l'incertitude élargie (k=2) est obtenue comme étant deux fois le CV<sub>R</sub> (CV<sub>R</sub> étant le rapport de l'écart type reproductibilité sur la moyenne exprimé en pourcentage).



## **ANNEXE 13**

---

Estimation des variabilités liées à l'échantillonnage



## Paramètres de caractérisation du rejet

Paramètre de caractérisation	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
COT	6,56%	6,66%	/	/
Azote Ammoniacal	14,24%	7,40%	12,17%	73,00%
Nitrites	4,55%	0,50%	4,52%	98,79%
Nitrates	4,07%	0,70%	4,01%	97,04%
Matières en suspension	16,08%	5,20%	15,21%	89,54%
Phosphore	37,02%	7,6%	36,23%	95,79%

## Composés organo-volatils et BTEX

Paramètre	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Toluène	66,06%	60% (à 0,03µg/l)	27,65%	17,51%
Chloroforme	90,26%	60% (à 0,03µg/l)	67,43%	55,81%
(M+P) xylène	244,02%	60% (à 0,03µg/l)	236,53%	93,95%

## Métaux

Paramètre de caractérisation	Variabilité Globale (k=2)	Variabilité analytique (k=2)	Variabilité* échantillonnage (k=2)	Part variabilité échantillonnage en %
Cuivre	19,20%	20,40%	/	/
Fer	71,09%	4,00%	70,98%	99,68%
Manganèse	6,30%	7,00%	/	/
Rubidium	2,81%	3,10%	/	/
Strontium	4,93%	3,99%	2,91%	34,68%
Titane	35,80%	4,70%	35,49%	98,28%
Zinc	25,12%	12,70%	21,67%	74,44%

## **ANNEXE 14**

---

Données brutes et approche robuste des résultats  
Paramètres physico-chimiques *in situ*



Paramètres physico-chimiques in situ	Données brutes				Synthèse statistique – Approche robuste selon NF ISO 5725-5					
	Nombre de valeurs <sup>ε</sup>	Moyenne Globale	Ecart-type reproductibilité $S_R$	Ecart-type de répétabilité $S_r$	Moyenne robuste	Incertitude type $u_x$ (moyenne robuste)	Reproductibilité		Répétabilité	
							Ecart-type reproductibilité $S_R$	Incertitude élargie * (k=2) relative $\pm$	Ecart type répétabilité $S_r$	CV <sub>rép</sub> en %
<b>Mesures dans le volume commun avant ajustage</b>										
pH	45	7,28	0,060	0,030	7,28	0,023	0,061	1,66%	0,027	0,37%
pH exclusion valeurs aberrantes (P2, P7)	35	7,29	0,047	0,016	7,29	0,023	0,051	1,41%	0,017	0,23%
Conductivité	45	1025	35,04	1,29	1023	13,76	33,04	6,46%	1,36	0,13%
Température	45	10,73	0,171	0,077	10,72	0,055	0,151	2,81%	0,079	0,74%
Température exclusion valeurs aberrantes (P9)	40	10,74	0,172	0,061	10,73	0,069	0,167	3,10%	0,067	0,63%
<b>Mesures dans le volume commun après ajustage</b>										
pH	45	7,14	0,448	0,059	7,24	0,080	0,193	5,33%	0,020	0,28%
pH exclusion valeurs aberrantes (P2)	40	7,25	0,128	0,012	7,27	0,053	0,112	3,09%	0,012	0,17%
Conductivité	45	1028	36,67	1,23	1027	17,80	40,29	7,85%	1,34	0,13%
Température	45	10,36	0,109	0,065	10,36	0,043	0,121	2,34%	0,070	0,67%

ε : le nombre de valeurs correspond aux 45 résultats correspondant aux 5 mesures réalisés par chaque opérateur (9 opérateurs au total).

\* : l'incertitude élargie (k=2) est obtenue comme étant deux fois le CV<sub>R</sub> (CV<sub>R</sub> étant le rapport de l'écart type reproductibilité sur la moyenne exprimé en pourcentage).