

Recommandations techniques

*Opérations d'analyse physico-chimique
des eaux et des sédiments en milieu continental
dans le cadre des programmes
de surveillance DCE*

Contexte de programmation et de réalisation

Ce guide a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2018, thème D « Amélioration des opérations d'analyse physico-chimique » - Action D2a2 « Guide pour l'élaboration des spécifications techniques pour la surveillance des milieux aquatiques - Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de la surveillance de la DCE ».

Auteurs

Laurence AMALRIC (BRGM)
Sophie LARDY-FONTAN (LNE)
François LESTREMAU (INERIS)
Anice YARI (Irstea)

Guide rédigé avec la contribution de

Marina COQUERY (Irstea)
Jean-Philippe GHESTEM (BRGM)
Anne GROUHEL (IFREMER)
Nathalie GUIGUES (LNE)
Eva LIONARD (Irstea)
Marie-Pierre STRUB (INERIS)

Contact principal

François LESTREMAU (francois.lestremau@ineris.fr)

Référence du document

AQUAREF - Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques – Edition 2018

Droits d'usage

Accès public

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



Evolution 2016 → 2018

Le 30/10/2018

Editoriales

- Modification du préambule
- Déplacement de certains paragraphes pour améliorer la cohérence et la lisibilité du guide

Techniques

- Mise à jour par rapport aux évolutions des parties communes aux guide analyse biote et eaux résiduaires
- Lien avec les derniers documents et travaux sur la stabilité
- Ajout de préconisations dans le cas de substances problématiques (parabènes, dithiocarbamates, hormones)
- Ajout d'une partie sur les blancs (avec renvoi vers document AQUAREF)
- Ajout de préconisations sur la prise en compte d'étalon de composés comportant des groupements ioniques ou ionisables
- Ajout d'une partie sur les sommes (avec renvoi vers document AQUAREF)

TABLE DES MATIÈRES

1	Généralités	8
2	Qualification, habilitation du personnel	9
3	Démarche qualité	9
4	Responsabilités du laboratoire en matière d'échantillonnage	10
4.1	Responsabilité organisationnelle.....	10
4.2	Matériel à la charge du laboratoire et consignes associées	10
4.2.1	Flaconnage destiné à l'échantillonnage d'eau	11
4.2.2	Flaconnage destiné à l'échantillonnage de sédiment	12
5	Conditionnement et transport.....	12
6	Responsabilités du laboratoire en matière de réception des échantillons	12
6.1	Contrôles à réception	12
6.2	Délais de mise en analyse (eaux et sédiments)	12
6.2.1	Echantillons d'eau.....	13
6.2.2	Echantillons de sédiment.....	13
7	Analyse	14
7.1	Recommandation générale pour assurer la fiabilité des analyses	14
7.2	Recommandation vis-à-vis des risques de contamination	15
7.3	Cas de substances problématiques.....	16
7.3.1	Alkylphénols.....	16
7.3.2	Polybromodiphényles éthers.....	16
7.3.3	Acide acétylsalicylique (Aspirine) (code sandre 6735)	16
7.3.4	Dithiocarbamates.....	16
7.3.5	Parabènes	16
7.3.6	Hormones.....	17
7.4	Recommandations pour l'analyse des eaux	17
7.4.1	Homogénéisation des échantillons.....	17
7.4.2	Analyse des métaux	17
7.4.3	Chlorophylle a (code Sandre 1439)	17
7.4.4	Teneur en matières minérales (code Sandre 2835)	18
7.5.	Recommandation pour l'analyse des sédiments.....	21
7.5.1	Pré-traitement des sédiments.....	21
7.5.2	Caractérisation granulométrique	22
7.5.3	Caractérisation du taux de matière sèche [code Sandre 1307]	23
7.5.4	COT [code Sandre 1841]	23
7.5.5	Métaux et métalloïdes.....	23
7.5.6	Cas particulier des sédiments des plans d'eaux	23
7.6	Analyses de confirmation	24
8	Expression des résultats et métadonnées	24
8.1	Résultats analytiques	24

8.1.1	Prise en compte des blancs.....	24
8.1.2	Prise en compte des rendements	24
8.1.3	Estimation des Incertitudes.....	24
8.1.4	Rendu des résultats pour les organoétains cations (OTC).....	25
8.1.5	Rendu des résultats pour les substances dont les étalons sont sous formes de sels	25
8.1.6	Rendu des résultats dans le cadre d'une somme de paramètres.....	25
8.1.7	Rendu des résultats pour les sédiments.....	25
8.1.8	Rendu des résultats pour les eaux dans le cadre d'une séparation de phases pour les substances organiques	26
8.2	Validation des résultats avant transmission	26
9	Références.....	28
10	Liste des annexes	31

Préambule

Les guides AQUAREF regroupent les recommandations techniques d'AQUAREF pour la réalisation des opérations d'échantillonnage et d'analyse dans les programmes de surveillance chimique liés à la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et la directive-cadre « stratégie pour le milieu marin » (DCSMM). Ils portent sur les eaux superficielles (eau, sédiment, biote) continentales et marines, les eaux souterraines et les eaux résiduaires urbaines et industrielles. Ils intègrent les dispositions de l'arrêté « surveillance » du 7 août 2015, de l'arrêté « agrément des laboratoires » du 27 octobre 2011, de l'avis « limites de quantification » associé à celui-ci, et les textes relatifs à la surveillance des eaux résiduaires. Ils peuvent également être utilisés dans d'autres contextes de surveillance ou de diagnostic des milieux.

Les guides AQUAREF s'adressent aux opérateurs d'échantillonnage et d'analyse ainsi qu'aux maîtres d'ouvrages de prestations (demandeur) qui pourront utiliser les recommandations techniques pour élaborer leurs cahiers des charges. Les guides AQUAREF ne se substituent pas au guide ministériel¹ mais proposent des aspects techniques complémentaires ou des évolutions possibles par rapport à celui-ci.

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

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

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

Certaines données techniques concernant les substances intégrées récemment dans les programmes de surveillance (arrêté du 7 août 2015) ne sont pas disponibles ou consolidées. Pour ces substances, les recommandations d'AQUAREF sont basées sur les bonnes pratiques génériques et sont susceptibles d'évoluer.

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

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

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

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

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

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

¹ « Guide pour la demande de prestation d'échantillonnage et d'analyse physicochimique dans le cadre de la surveillance DCE », ministère de la Transition écologique et solidaire, 2018

Guides AQUAREF disponibles

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

Guides échantillonnage « milieu »

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

Guide conditionnement transport « biote »

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

Guides analyse « milieu »

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

Spécificité DROM

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

Guides eaux résiduaires

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

1 Généralités

La surveillance réglementaire des contaminants chimiques dans les eaux continentales est spécifiquement définie par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) ainsi que par les dispositions de l'arrêté « surveillance » du 7 août 2015, de l'arrêté « agrément des laboratoires » du 27 octobre 2011 et de l'avis « limites de quantification » qui lui est associé.

Le présent guide formule différentes recommandations en matière d'opérations d'analyse des eaux (superficielles et souterraines) et des sédiments dans ce contexte. Il peut être appliqué dans le cadre d'une analyse réglementaire et dans une optique d'étude prospective.

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

Une bonne coordination entre le préleveur et le laboratoire² est indispensable pour la qualité des données notamment pour les étapes suivantes : respect des délais entre échantillonnage et analyse, respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation, transport, ...

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

- la norme NF T 90-210 (2018) « Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire » ;
- la norme NF ISO 11352 (2013) « Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité » ;
- la norme XP T 90-214 (2018) « Qualité de l'eau - Caractérisation d'une méthode - Critères pour l'évaluation d'une méthode d'analyse pour la détermination de composés organiques multi-classes par spectrométrie de masse ».

Les documents en cours d'élaboration à la date de rédaction de ce guide ont également été considérés :

- projet de norme Pr X 31-131 « Qualité des sols – Caractérisation des méthodes d'analyses – Guide pour la détermination de la limite de quantification » (applicable aux sédiments)
- projet de norme Pr FD T 90-240 « Qualité de l'eau - Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité de paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau ».

Les indications relatives à l'échantillonnage des milieux eaux et sédiments continentaux sont disponibles dans les guides AQUAREF correspondant :

- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en eau souterraine
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage d'eau en plan d'eau
- Guide des opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental

Pour les DROM, des recommandations particulières concernant le transport et l'acheminement des échantillons sont présentées dans le document référencé « AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau pour la surveillance des milieux aquatiques - Module spécifique DOM - Recommandations techniques ».

² Pour l'intégralité du guide, le terme laboratoire désigne le laboratoire en charge des analyses

2 Qualification, habilitation du personnel

Les intervenants en charge de l'analyse devront avoir été qualifiés et habilités par leur organisme d'appartenance.

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

3 Démarche qualité

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

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

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

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

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

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

4 Responsabilités du laboratoire en matière d'échantillonnage

4.1 Responsabilité organisationnelle

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

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

Le laboratoire est responsable :

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

4.2 Matériel à la charge du laboratoire et consignes associées

Le laboratoire doit :

- mettre à la disposition des opérateurs d'échantillonnage les flacons (les flacons à large ouverture sont à privilégier pour les eaux de surface et les sédiments), les réactifs, les systèmes de filtration sur site (seringues, filtres, autres) et le matériel nécessaire au conditionnement et transport des échantillons (glacières, blocs eutectiques, enregistreurs de température,...). Ce dernier doit avoir la capacité de maintenir une température de transport de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Pour le suivi de la température, plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre flacon, enregistreur^[1]. La méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence et sa performance doit être décrite ;
- s'assurer que le matériel fourni est exempt de contamination (réalisation régulière de blancs de flaconnage par exemple selon NF X06-021 : Application de la statistique – Principes du contrôle statistique de lots^[2], réactifs, matériel, ...) ;
- s'assurer que les volumes prélevés sont compatibles avec la réalisation de l'analyse de l'ensemble des paramètres ;
- identifier clairement les flacons vis-à-vis de l'analyse à réaliser ;
- fournir aux opérateurs d'échantillonnage, avant le début de la campagne d'échantillonnage, les consignes liées au flaconnage (nature, volume, mode de remplissage et de manipulation), à l'étiquetage, au conditionnement des échantillons sur site, les éventuelles consignes de rinçage des flacons, et les consignes liées aux conditions de transport. AQUAREF recommande que les dispositions des normes en vigueur et notamment de la norme NF EN ISO 5667-3^[3] constituent la base de ces consignes. AQUAREF recommande de rincer 3 fois les flacons avec l'eau du site. Si le laboratoire préconise de ne pas rincer, il devra justifier cette pratique ;
- fournir le cas échéant le matériel nécessaire à la réalisation de contrôle qualité échantillonnage (flaconnage supplémentaire, eau de blanc,...).

AQUAREF ne recommande pas la pratique de pré-conditionnement des flacons quelle que soit la substance. Dans le cas contraire, le laboratoire devra avoir fait la preuve (documentaire ou expérimentale) que la pratique de pré-conditionnement des flacons n'a pas d'impact sur la fiabilité des analyses, par

exemple en disposant d'une date limite d'utilisation. Le laboratoire devra garantir une identification claire des flacons contenant un agent de conservation.

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

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

4.2.1 Flaconnage destiné à l'échantillonnage d'eau

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

Tableau 1 : Propositions en termes de flaconnage pour la matrice eau

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

^x : non colorés, afin d'éviter le relargage de sels métalliques

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

Légende : PP : Polypropylène, PE : Polyéthylène (incluant PEBD : Polyéthylène basse densité, PEHD : Polyéthylène haute densité), PTFE : Polytétrafluoroéthylène, FEP : Ethylène-propylène fluorés, PFA : Perfluoroalkoxy. PFCs : composés perfluorés

La liste des paramètres listés dans le tableau 1 pour lesquels des spécifications sont fournies est non-exhaustive. S'il utilise un matériel différent à celui indiqué dans le tableau 1, AQUAREF recommande que le demandeur dispose de preuves (documentaire ou expérimentale) de la part du laboratoire que cela n'impacte pas la fiabilité des données.

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

Pour les paramètres indiciaires, se référer aux normes spécifiques indiquées en 7.4.5.

Pour l'analyse des COV/COHV, AQUAREF recommande de dupliquer le flaconnage afin d'avoir la possibilité de réaliser une deuxième détermination en tant que de besoin.

4.2.2 Flaconnage destiné à l'échantillonnage de sédiment

Le laboratoire doit :

- fournir le nombre de flacons nécessaires selon les polluants à analyser. Ces flacons doivent être de volume adapté pour permettre l'échantillonnage du sédiment en quantité suffisante ;
- fournir deux types de flacons clairement identifiés selon les polluants analysés^{[4],[5]}
 - verre teinté ou inox pour les composés organiques et les mesures complémentaires de caractérisation du sédiment,
 - polyéthylène, polypropylène, téflon, polystyrène cristal ou verre teinté pour les métaux.
- fournir des flacons à col large ;
- ne pas fournir de flacons ni de bouchons en plastique si des phtalates sont à analyser.

5 Conditionnement et transport

Cf. Guides échantillonnage.

6 Responsabilités du laboratoire en matière de réception des échantillons

6.1 Contrôles à réception

Le laboratoire doit effectuer un contrôle des échantillons à réception lors de l'enregistrement. Ce contrôle porte sur l'intégrité des échantillons, la conformité de l'identification, du nombre de flacons, du délai entre l'échantillonnage et la réception et de la température de l'enceinte frigorifique ($5 \pm 3^\circ\text{C}$). Ce contrôle doit être enregistré.

En cas de non-respect du délai entre échantillonnage et analyse (cf. 6.2) et/ou de la température de l'enceinte (supérieure à 8°C ou inférieure à 2°C), le laboratoire avertira le demandeur immédiatement et des actions correctives seront engagées. Le demandeur garde la possibilité de ne pas admettre les échantillons.

6.2 Délais de mise en analyse (eaux et sédiments)

Le délai de mise en analyse correspond au temps entre la fin de l'échantillonnage et les étapes analytiques critiques destinées à éviter l'évolution de l'échantillon.

Le laboratoire doit respecter des délais de mise en analyse compatibles avec les prescriptions des normes en vigueur. AQUAREF recommande de démarrer la mise en analyse au plus tard le lendemain de l'échantillonnage. Un délai de mise en analyse plus long peut être accepté sous réserve que la stabilité du

paramètre soit démontrée (preuve documentaire³ ou expérimentale) et que ce délai n'ait pas d'autres impacts sur la fiabilité des analyses. Le laboratoire doit communiquer ces informations au demandeur.

Des données de stabilité des substances organiques dans l'eau sont disponibles dans des documents spécifiques [\[7\]](#) [\[8\]](#) [\[9\]](#) [\[10\]](#) [\[11\]](#).

Dans le cas de dépassement du délai mentionné ci-dessus et en l'absence d'éléments justificatifs, la recevabilité de l'échantillon doit être reconsidérée.

6.2.1 Echantillons d'eau

Pour les échantillons d'eau, y compris les eaux interstitielles des sédiments, les étapes analytiques critiques destinées à éviter l'évolution de l'échantillon pour le paramètre considéré sont notamment la filtration et/ou la stabilisation (ajout agent de conservation,...) et/ou l'extraction.

En aucun cas, le laboratoire ne peut déroger au démarrage des analyses au plus tard le lendemain de l'échantillonnage pour les paramètres particulièrement sensibles suivants :

▪ **Pour les eaux :**

- Demande Biochimique en Oxygène [code Sandre 1313],
- Nitrates [code Sandre 1340], nitrites [code Sandre 1339], azote ammoniacal [code Sandre 1335]

Pour la chlorophylle a [code Sandre 1439], voir paragraphe 7.3.2.

▪ **Pour les eaux interstitielles des sédiments de plan d'eau :**

- Orthophosphates (PO_4^{3-}) [code Sandre 1433], le P_{tot} [code Sandre 1350] et l'azote ammoniacal (NH_4^+) [code Sandre 1335]

6.2.2 Echantillons de sédiment

Pour les échantillons de sédiment, l'étape analytique critique destinée à éviter l'évolution de l'échantillon pour le paramètre considéré est le tamisage (< 2 mm) suivi du séchage de l'échantillon.

Il est recommandé d'effectuer ce tamisage sur sédiment humide au plus tard le lendemain de la réception de l'échantillon au laboratoire. Ce tamisage est réalisé avant toute autre étape de prétraitement, y compris de congélation pour conservation et/ou lyophilisation de l'échantillon. Cela ne s'applique toutefois pas :

- à l'analyse des composés volatils (pas de prétraitement dans ce cas).
- au cas où le prétraitement de l'échantillon ne peut pas être réalisé au plus tard le lendemain de la réception de l'échantillon au laboratoire. Dans ce cas, l'échantillon doit être placé au congélateur en vue d'un prétraitement (y compris tamisage) ultérieur.

³ Textes de référence, travaux AQUAREF^[6], ...

7 Analyse

7.1 Recommandation générale pour assurer la fiabilité des analyses

Pour les substances chimiques, les limites de quantification et les incertitudes de mesure devront respecter la version en vigueur de l'arrêté portant sur les modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement^[12]. Les limites de quantification et les supports sur lesquels devront être réalisées les analyses sont mentionnés dans l'avis^[13] associé à l'arrêté sus-cité. Ils devront être respectés par le laboratoire.

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

- Le laboratoire s'engage à réaliser les analyses dans le respect des prescriptions des normes NF, EN ou ISO lorsqu'elles existent et répondent aux performances analytiques décrites dans l'avis associé à l'arrêté d'agrément. Les méthodes d'analyse utilisées par le laboratoire devront être (par ordre décroissant de priorité) :
 - des méthodes pour lesquelles le laboratoire d'analyses est agréé,
 - des méthodes pour lesquelles le laboratoire d'analyses est accrédité selon le référentiel NF EN ISO 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée dans l'offre si cette option est choisie),
 - en l'absence d'accréditation, des méthodes validées pour le domaine d'application considéré (matrice et gamme de concentration) suivant les exigences de la norme NF EN ISO 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée dans l'offre). Le référentiel technique de caractérisation de performances des méthodes d'analyse des eaux est la norme NF T 90-210 (2018).
 - Pour les sédiments, en l'absence actuelle de tout autre référentiel, les caractéristiques de performance des méthodes d'analyse pourront être établies selon le protocole élaboré par AQUAREF^[14] ou selon la norme Pr X 31-131 à sa parution.
 - Les incertitudes devront être établies suivant la norme NF ISO 11352^[15] ;
- Le laboratoire tient à disposition du demandeur la justification des méthodes utilisées. Leur traçabilité documentaire doit donc être assurée par le laboratoire y compris le contrôle en routine des performances ;
- Le laboratoire justifie dans un document synthétique les performances des méthodes proposées ; le laboratoire précise sa politique quant à la prise en compte du rendement d'extraction et des blancs dans l'expression des résultats pour l'analyse des composés organiques ;
- Le laboratoire signale au demandeur préalablement à la campagne d'analyse concernée toute modification, notamment celles concernant les méthodes d'analyse ou leurs performances ;
- Au moins une fois par campagne et si besoin par une procédure simplifiée, le laboratoire s'engage à vérifier expérimentalement qu'il respecte toujours les performances analytiques déclarées en termes de limites de quantification, de rendement d'extraction et de blancs de méthode (i.e., vérification sur une matrice représentative, par exemple celles décrites dans la norme FD T90-230, avec mise en œuvre de l'ensemble de la méthode d'analyse, vérification des rendements...). En cas de modifications de ces performances, le laboratoire doit avertir le demandeur immédiatement et des actions correctives seront engagées. Dans le cas où une ou des limites de quantification seraient exceptionnellement relevées, le laboratoire fournira un argumentaire analytique détaillé concernant les raisons de ces augmentations (chromatogrammes, composition chimique de l'eau à préciser, type d'interférences...).

- Le laboratoire doit apporter une attention particulière à la qualité des étalons analytiques (titration, pureté, traçabilité). Cela concerne notamment les produits de transformations ou métabolites. En effet, pour ces substances, il y a peu de recul quant à la qualité (nature, titration et pureté) des étalons analytiques commercialement disponibles. Il n'est en outre pas toujours possible de procéder à des analyses croisées du fait du faible nombre de sources d'approvisionnement possibles et parfois du coût. Lorsqu'ils existent, le laboratoire doit utiliser des matériaux de référence certifiés (MRC) étalon (poudre ou solution) afin de vérifier la justesse des étalonnages⁴. Pour les substances sous formes de sels, si le laboratoire réalise lui-même ses solutions, cf 8.1.5. S'il a recours à des solutions commerciales, le laboratoire doit s'assurer que la concentration indiquée corresponde à la forme suivie.
- Le contrôle des effets de matrices dans la procédure analytique doit être réalisé dans la procédure analytique par exemple à travers l'utilisation de cartes de contrôle sur les étalons internes ou traceurs, ou des ajouts dosés...

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

7.2 Recommandation vis-à-vis des risques de contamination

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

Le recours à des blancs à chaque série d'analyse englobant l'ensemble du processus de mesure est indispensable.

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

La réalisation des blancs méthodes doit être effectuée pour tous les paramètres. Une vigilance particulière doit être apportée aux paramètres suivants : HAP, PCB, dioxines, polybromodiphényléthers (PBDE) et retardateurs de flamme bromés apparentés, alkyphénols et bisphénol A, phtalates, parabènes, caféine, cotinine, triclosan, composé perfluorés (PFCs), composés organostanniques (OTC), métaux (et plus particulièrement cuivre, zinc, fer, cadmium, plomb et mercure). Cette liste est non-exhaustive et évolutive.

L'opérateur doit notamment être sensible aux risques de contamination suite à l'utilisation de produits de soins corporels ou pharmaceutiques (ex : diclofénac présent dans des pommades anti-inflammatoires, muscs et parabènes présents dans des crèmes à raser, gels douche...). Des risques de contamination via l'opérateur sont également possibles par d'autres voies comme le café ou le tabac (ex : caféine, nicotine, HAP...).

Le laboratoire doit veiller à l'organisation de l'analyse pour éviter tout risque de contamination croisée par exemple lors de l'analyse d'échantillons de concentrations potentiellement très contrastées.

⁴ La liste de MRC étalons disponibles pour les substances de la surveillance est disponible sous : <https://www.aquaref.fr/inventaire-mrc-disponibles-substances-prioritaires-dce>

7.3 Cas de substances problématiques

7.3.1 Alkylphénols

Un mémo AQUAREF présentant un regroupement synthétique des informations et recommandations techniques pour l'analyse de ces substances est disponibles sur le site AQUAREF :

https://www.aquaref.fr/system/files/Surveillance_alkylphenols_ethoxylats_V200217_V2_2.pdf

7.3.2 Polybromodiphényles éthers

Un mémo AQUAREF est également disponible pour cette famille de molécule notamment sur les précautions à mettre en œuvre pour l'analyse du BDE-209. Ce mémo est disponible sur le site AQUAREF :

https://www.aquaref.fr/system/files/MEMO_PBDE_120218_VF_0.pdf

7.3.3 Acide acétylsalicylique (Aspirine) (code sandre 6735)

L'acide acétylsalicylique s'hydrolyse en acide salicylique. Cette dégradation dépend :

- de la température : elle augmente quand la température augmente ;
- du pH : elle augmente en conditions basiques, compatibles avec des gammes de pH que l'on peut retrouver dans les milieux naturels.

L'aspirine et l'acide salicylique sont des composés polaires, leur rétention par des colonnes conventionnelles (C18, C8, phényle) est faible.

La séparation chromatographique complète de ces formes est indispensable. En effet, l'aspirine subit une fragmentation dans la source et forme de l'acide salicylique.

Dans le cas d'une séparation partielle ; les niveaux de concentration très supérieure d'acide salicylique par rapport à l'aspirine peuvent engendrer au niveau spectrométrique des phénomènes de compétition à l'ionisation et provoquer une extinction de signal (complète ou partielle) de l'aspirine.

Pour ces raisons, lorsque l'aspirine est analysée par LC/MS/MS dans des méthodes dites multi-résidus, elle ne peut être distinguée, ni par la masse ni par le temps de rétention, de son produit de dégradation, l'acide salicylique. En conséquence, il convient d'avoir une très grande vigilance à chacune des étapes du processus de mesure depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse finale.

7.3.4 Dithiocarbamates

La famille des dithiocarbamates (DTC) est une famille de pesticides comportant plus de 20 substances. Les DTC ont une instabilité assez forte due à des processus d'hydrolyse et photolyse avec un temps de demi-vie inférieur à 1 journée pour la majorité des composés.

La qualité des données de surveillance des DTC dans les eaux souterraines soulève de nombreuses questions quant à leur pertinence étant donné leur instabilité dans les eaux, les méthodes d'analyse « globale » utilisées par les laboratoires, l'absence de norme pour la matrice eau et les pratiques de bancarisation des données. Compte tenu de ces difficultés, les DTC ne sont pas mentionnés dans l'arrêté surveillance du 7/8/2015.

Un rapport AQUAREF traite de la problématique de la surveillance des DTC dans les eaux environnementales ^[16].

7.3.5 Parabènes

Pour des pH au-dessus de 7, une hydrolyse des parabènes se produit, aboutissant à la formation d'acide parahydroxybenzoïque (PHBA) et à l'alcool correspondant à la longueur de la chaîne alkyle. Par exemple, dans le cas du méthyl parabène, on obtient la formation de méthanol. Le taux de l'hydrolyse est dépendant du pH (il s'accroît avec l'augmentation du pH). Il a été observé que le taux de dégradation est

inversement proportionnel à la longueur de la chaîne alkyle avec le méthyl parabène le paramètre le plus instable.

L'acidification des échantillons permet de stopper la dégradation des parabènes. Des essais effectués ont montré que l'ajout d'acide nitrique (de façon à obtenir un pH=3) permettait d'éviter la dégradation des parabènes pour une durée d'au moins 7 jours ^[11]. L'utilisation d'acide ascorbique ne semble pas suffisamment efficace avec une baisse de 66% en méthyl parabène constatée au bout de 7 jours.

7.3.6 Hormones

La famille des hormones et plus particulièrement la famille des estrogènes naturels et synthétiques est extrêmement complexe à analyser au regard des limites de quantification à atteindre et également du manque de stabilité de certaines d'entre elles (notamment la 17-bêta-estradiol). Plusieurs fiches méthodes AQUAREF sont disponibles selon les besoins et contexte de mise en œuvre (MA-12, MA-64 et MA-68).

Les recommandations suivantes peuvent être formulées pour fiabiliser la qualité des mesures :

- mise en place d'une méthode spécifique à l'analyse de cette classe de substances
- recours à la dilution isotopique (usage de l'analogue marqué de chacune des substances considérées)
- mise en œuvre d'étapes d'extraction et de reconcentration permettant d'atteindre un facteur d'enrichissement important (>1000)
- mise en place d'une étape de purification afin de s'affranchir des effets de matrice.

7.4 Recommandations pour l'analyse des eaux

7.4.1 Homogénéisation des échantillons

En raison de leur charge en matières en suspension (MES), certains échantillons (bouchons vaseux, crue,...) peuvent présenter une très forte hétérogénéité. Il est donc impératif de mettre en place un protocole permettant de garantir l'homogénéité des échantillons lors du sous-échantillonnage et/ou lors de prise d'essai.

7.4.2 Analyse des métaux

L'arrêté « surveillance » du 7 août 2015 demande que les métaux soient analysés sur la fraction dissoute pour les eaux de surface et les eaux souterraines. Afin de garantir la qualité des résultats, AQUAREF recommande :

- de réaliser la filtration sur site pour les échantillons prélevés en plans d'eau et eaux souterraines (cf. guides AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau souterraine dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques et AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau en plan d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques) ;
- pour les eaux prélevées en cours d'eau, d'autoriser la filtration à réception par le laboratoire, et en tout état de cause au plus tard le lendemain des opérations d'échantillonnage ;
- dans tous les cas, de réaliser un blanc de filtration, soit sur le terrain (cf. FD T 90-524^[17]), soit au laboratoire. La fréquence de réalisation de ces blancs doit être définie par le laboratoire en concertation avec l'organisme d'échantillonnage.

7.4.3 Chlorophylle a (code Sandre 1439)

AQUAREF recommande la filtration de préférence sur site ou à défaut au laboratoire dans les 12 heures après le prélèvement :

- pour la filtration sur site : conservation du filtre à $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ et à l'obscurité jusqu'au laboratoire. L'extraction est réalisée dans les 12h après la filtration ou au plus tard le lendemain de l'échantillonnage au laboratoire ou mise en congélation du filtre sec à une température de -20°C pendant une durée maximale d'un mois.
Le filtre sec peut également être envoyé congelé (à -20°C) et à l'obscurité au laboratoire sous réserve de maîtrise de cette pratique.
- pour la filtration au laboratoire : l'échantillon est transporté à $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ et à l'obscurité. La filtration doit s'effectuer dans les 12h suivant l'échantillonnage. L'extraction est réalisée dans les 12h après la filtration ou bien le filtre sec peut être conservé à une température d'environ -20°C pendant une durée maximale d'un mois.

Pour son analyse, la chlorophylle est un paramètre indiciaire, la norme NF T 90 117 est d'application obligatoire (7.3.4).

7.4.4 Teneur en matières minérales (code Sandre 2835)

AQUAREF recommande les adaptations suivantes concernant le paramètre 2835 « Teneur en matière minérale » de l'arrêté surveillance du 7/8/2015 (Plan d'Eau).

- Assimiler le paramètre 2835 de l'arrêté à « la teneur en matière minérale des matières en suspension ».
- Utiliser la codification suivante à la place du paramètre 2835 : Support eau / fraction eau brute / Paramètre : matière minérale en suspension (6048) : résultat en mg/L.
- AQUAREF recommande de considérer ce paramètre comme le résultat du traitement à 550°C des matières en suspension de l'échantillon d'eau considéré.

7.4.5 Paramètres indiciaires

Pour les paramètres indiciaires, les méthodes d'analyse listées ci-dessous sont d'application obligatoire. Cela est justifié par le fait que ces paramètres ne correspondent pas à des micropolluants définis de manière univoque, mais à des indicateurs globaux dont la valeur est définie par le protocole de mesure lui-même. La continuité des résultats de mesure et leur interprétation dans le temps nécessite donc l'utilisation de méthodes strictement identiques quelle que soit la matrice considérée et le moment de la mesure.

Tableau 2 : Liste des paramètres indiciaires et des méthodes associées

Code SANDRE	Paramètre à analyser	Norme de référence
6396	Indice ST DCO	ISO 15705
1841	Carbone organique	NF EN 1484
1313	Demande biochimique en oxygène en 5 jours (DBO5)	NF EN 1899-1 (ou -2 pour teneurs basses)
1319	Azote Kjeldahl	NF EN 25663
1305	Matières en suspension (MES)	NF EN 872 (ou NF T90-105-2 en cas de colmatage)
1955	C10-C13-Chloroalcanes	NF EN ISO 12010 ISO 18635 (MES)
1309	Couleur	NF EN ISO 7887
7007	Indice hydrocarbure	NF EN ISO 9377-2
1106	AOX	NF EN ISO 9562
1314	Demande chimique en oxygène (DCO)	NF T90-101
7006	Indice hydrocarbure volatil	XP T90-124
1440	Indice phénol	XP T90 109 ou NF EN ISO 14402 (ou NF 90204 pour les industries pétrolières)
1439	Chlorophylle A	NF T90-117

7.4.6. Cas des micropolluants organiques

7.3.6.1 Préconisation générale pour l'analyse des substances organiques

La DCE et l'arrêté surveillance exigent que l'analyse des micropolluants organiques soit réalisée sur l'eau brute [code Sandre 23] c'est-à-dire incluant la prise en compte de la phase dissoute et de la phase particulaire.

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

En conséquence, AQUAREF a distingué différentes catégories selon les propriétés physico-chimiques des molécules et le niveau de connaissances actuel pour identifier si l'analyse de la fraction dissoute peut être considérée comme équivalente à l'analyse de l'eau brute en vue de simplifier les étapes analytiques et améliorer la qualité et la comparabilité des mesures.

Le tableau comprend 4 catégories de paramètres organiques :

Tableau 3 : Recommandations pour l'analyse des micropolluants organiques

Catégorie	Paramètres	Analyse	Caractéristiques physico-chimiques
Catégorie 1	Paramètres « Volatils »	Eau Brute [code Sandre 23] non filtrée	
Catégorie 2	Paramètres pour lesquels le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute	Eau brute [code Sandre 23] ou phase aqueuse de l'eau [code Sandre 3]	$\log K_{ow}$ et $\log D < 2,5$
Catégorie 3	Paramètres « Eau brute » L'analyse doit être conduite sur eau brute, c'est-à-dire incluant la prise en compte des matières en suspension. La filtration n'est autorisée que si elle est suivie de l'analyse des 2 phases séparées.	Eau brute [code Sandre 23]	$\log K_{ow}$ et $\log D > 3,5$
Catégorie 4	Paramètres pour lesquels AQUAREF n'a pas suffisamment d'informations consolidées pour se prononcer sur le classement en catégorie 2 ou 3. Par défaut, l'analyse doit être conduite sur eau brute (incluant la prise en compte des matières en suspension)	Eau brute [code Sandre 23]	$2,5 < \log K_{ow} < 3,5$ et molécules ioniques ou ionisables

La liste des substances classées en catégorie 2 pour lesquelles le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute est fournie en annexe 1.

Pour les eaux souterraines, compte tenu de la très faible quantité de MES présente, le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute. Seules les catégories 1 et 2 du tableau ci-dessus sont à considérer pour ce type d'eau.

Les méthodes d'analyses ne sont pas équivalentes dans la prise en compte des MES, une sous-estimation des mesures peut être observée en présence de MES^[18].

Pour chaque technique d'analyse et par paramètre, un seuil en MES a été fixé suite à des travaux réalisés par AQUAREF ou aux recommandations du Guide CIRCA n°19^[19]. Il est basé sur une prise d'essai de 1 litre pour chaque famille de paramètres. Les plages de décision sont présentées dans le tableau en annexe 2. Les teneurs en MES indiquées dans ce tableau sont des valeurs guides qui pourront être adoptées par le laboratoire s'il ne dispose pas d'autres données.

Pour les substances qui ne sont pas décrites dans le tableau, il appartient au laboratoire de préciser les seuils d'applicabilité de ces méthodes en termes de MES.

Lorsqu'une séparation des phases doit être mise en œuvre, afin de préserver l'homogénéité des données produites, il est recommandé de réaliser systématiquement la filtration des MES sur un filtre en fibre de verre de diamètre de pore équivalent à 0,7 µm. Dans le cas des échantillons présentant une très forte charge en MES, cette ultime étape de filtration pourra être précédée d'une première étape de filtration ou de centrifugation.

Les méthodes d'injection directe et de SPE en ligne utilisées sans préparation préalable de l'échantillon (ajout de solvant par exemple) ou de SPME, SBSE ne sont pas considérées comme compatibles avec la prise en compte des matières en suspension de l'échantillon.

En conséquence, AQUAREF recommande que dans le cadre des échanges EDILABO, de telles méthodes ne soient pas associées au code fraction SANDRE « Eau Brute » (code 23). Elles doivent être uniquement associées au code « Phase aqueuse de l'eau » (code 3) même si l'analyse par ces méthodes peut correspondre pour certaines substances à la mesure de la totalité de la substance considérée (cas des substances les plus hydrophiles).

7.5. Recommandation pour l'analyse des sédiments

7.5.1 Pré-traitement des sédiments

Engager l'échantillon en analyse sans prétraitement si des analyses de composés volatils sont demandées.

Pour les analyses de composés non-volatils :

▪ L'homogénéisation :

Il est nécessaire de réaliser une homogénéisation de l'échantillon de sédiment, en particulier s'il est prévu de réaliser des opérations de sous-échantillonnage. Le protocole d'homogénéisation doit être connu et maîtrisé ; en particulier, le laboratoire doit s'assurer que le matériel utilisé (spatules et autres outils d'homogénéisation, récipients...) pour l'homogénéisation n'est pas source de contamination vis-à-vis des micropolluants recherchés.

- Utilisation de matériel en plastique pour l'analyse des métaux
- Utilisation de matériel en inox ou en verre pour l'analyse des micropolluants organiques

▪ Le tamisage :

Effectuer un tamisage humide < 2 mm [code Sandre fraction 32] avant l'analyse, de préférence sur site si le personnel a suivi une formation adéquate ou à défaut, au laboratoire d'analyse le lendemain de l'échantillonnage. Le tamisage doit être réalisé avant tout autre pré-traitement, y compris le séchage des sédiments. Si le séchage des échantillons de sédiment est effectué par lyophilisation, qui requiert une étape de congélation, le tamisage doit être réalisé avant cette étape de congélation.

▪ Le séchage et le broyage :

Sécher l'échantillon tamisé suivant les normes analytiques en vigueur en fonction des substances à analyser : séchage à l'étuve à 40°C, lyophilisation,... (NF ISO 11464^[20], NF EN 16179^[21], NF ISO 14507^[22]). Vérifier que le protocole mis en œuvre ne conduit pas à la perte des contaminants partiellement volatils (ex : mercure, HAP).

Le laboratoire disposera d'une procédure permettant de vérifier que l'outil de broyage n'est pas contaminant vis-à-vis des polluants analysés.

Broyer l'échantillon pour obtenir une granulométrie < 250 µm en utilisant par exemple les matériels suivants :

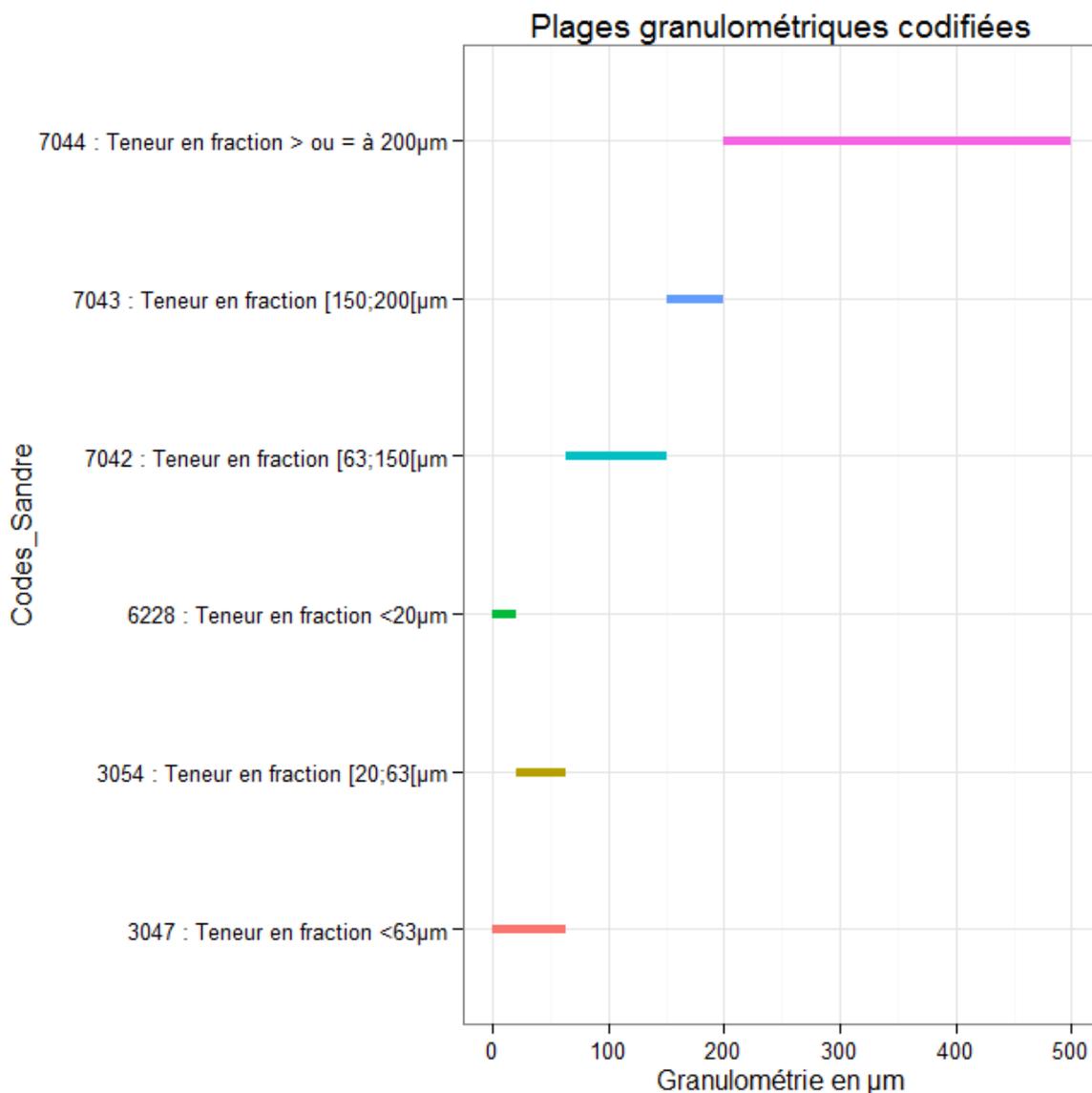
- Contaminants inorganiques : mortier en agate ou broyeur à billes avec bol et billes de broyage en agate.
- Contaminants organiques : mortier en agate ou broyeur à billes en agate ou à couteau avec lames en acier inoxydable.

Le laboratoire d'analyse n'utilisera pas de détergent pour le lavage du broyeur. Des propositions de consignes de nettoyage sont détaillées en annexe 3.

7.5.2 Caractérisation granulométrique

La **caractérisation granulométrique de l'échantillon** doit être effectuée sur du sédiment humide tamisé < 2 mm [code Sandre 32] de préférence par granulométrie laser selon la norme ISO 13320^[23]. Les paramètres cités ci-dessous sont utilisés notamment pour déterminer la fraction de particules < 63 µm (fraction limoneuse et argileuse) [code Sandre 3047].

- code Sandre 6228 (particules < 20 µm, correspondant à la fraction de particules inférieure à 20 µm)
- code Sandre 3054 (particules entre [20,63[µm, correspondant à la fraction de particules de 20 à 63 µm)
- code Sandre 3047 (teneur en fraction de particules inférieure à 63 µm),
- code Sandre 7042 (particules entre [63,150[µm, correspondant à la fraction de particules de 63 à 150 µm)
- code Sandre 7043 (particules entre [150,200[µm, correspondant à la fraction de particules de 150 à 200 µm)
- code Sandre 7044 (particules ≥ 200 µm, correspondant à la fraction de particules supérieure ou égale à 200 µm).



Bancariser les données de granulométrie (profil granulométrique ou à défaut les fractions) pour assurer la comparaison des résultats.

7.5.3 Caractérisation du taux de matière sèche [code Sandre 1307]

Sur un sous-échantillon dédié, réaliser l'analyse suivant les normes en vigueur NF EN 15934^[24] ou NF ISO 11465^[25], ou NF EN 12880^[26].

7.5.4 COT [code Sandre 1841]

Le COT permet d'obtenir un résultat plus précis que la perte au feu ; AQUAREF recommande donc que la mesure de COT soit effectuée. En revanche, s'il est nécessaire de comparer de nouvelles données avec d'autres antérieures, où seule la perte au feu [code Sandre 6578] était demandée, la mesure de perte au feu peut être réalisée en complément.

7.5.5 Métaux et métalloïdes

Ce guide se place dans un objectif de surveillance de la fraction « mobile » des métaux dans les sédiments. Afin d'assurer la comparabilité des données de surveillance sur la minéralisation à mettre en œuvre pour l'analyse des métaux, AQUAREF recommande la minéralisation à l'eau régale (1 HNO₃ : 3 HCl), en application stricte des méthodes normalisées^[27], notamment :

- rapport solide sur liquide compris entre 0,08 et 0,12 g/ml d'eau régale
- pour les méthodes à reflux (hors micro-ondes) : 2 H de chauffage minimum.

AQUAREF propose de recourir préférentiellement à la mise en solution par micro-ondes.

Pour le mercure, AQUAREF recommande que soient autorisées, en plus des méthodes de minéralisation par eau régale, des méthodes spécifiques de type « Décomposition Thermique - Amalgamation » suivies d'une méthode de détection adaptée (comme par exemple le protocole décrit dans le fiche méthode AQUAREF MA-02).

7.5.6 Cas particulier des sédiments des plans d'eaux

Ces paramètres supplémentaires à mesurer sont :

- **Sur eau interstitielle : orthophosphates (PO₄³⁻) [1433], Ptot [1350] et azote ammoniacal (NH₄⁺) [1335]**

Les mesures sur l'eau interstitielle doivent être réalisées après décantation d'un échantillon prélevé dans un flacon rempli à ras-bord. Dans le cas où le surnageant n'est pas présent en quantité suffisante, une centrifugation doit être réalisée au préalable. Le surnageant obtenu est filtré à l'aide d'un filtre seringue de diamètre de pore équivalent à 0,45 µm. Lors de ces étapes de prétraitement, il faut s'assurer que l'échantillon ne soit pas oxydé.

Si le filtrat doit être conservé avant analyse, il doit être acidifié (acide sulfurique ou nitrique, pH < 2 pour le phosphore et l'azote ammoniacal ; acide nitrique pour les orthophosphates) immédiatement après la filtration, afin d'éviter la formation de complexes entre le phosphore et le calcium ou les matières humiques, ou encore son adsorption sur d'éventuels précipités ferreux.

- **Sur les sédiments : azote de Kjeldahl [1315] et phosphore total (Ptot) [1350]**

AQUAREF recommande d'utiliser les normes NF EN 16169^[28] ou NF EN 13342^[29] pour la détermination de l'azote de Kjeldahl.

7.6 Analyses de confirmation

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

Les délais de conservation des échantillons ou des extraits compatibles avec la stabilité des paramètres doivent être définis en concertation avec le demandeur. Pour les métaux, les minéralisats acidifiés se conservent correctement à température ambiante (à condition d'être stockés dans des contenants hermétiques).

8 Expression des résultats et métadonnées

8.1 Résultats analytiques

8.1.1 Prise en compte des blancs

Un document spécifique a été émis par AQUAREF sur la problématique des blancs [\[30\]](#). Il vise à fournir des lignes directrices et des recommandations pour l'utilisation des blancs afin d'harmoniser les pratiques. Différentes solutions ont été proposées selon les catégories de blancs (ceux qui sont quantifiés et font l'objet de suivi par une carte de contrôle, et les blancs dits exceptionnels).

8.1.2 Prise en compte des rendements

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

Dans tous les cas, il importe que le laboratoire annonce clairement sa politique concernant l'application ou pas de facteur correctif dans le mode opératoire de la méthode considérée.

8.1.3 Estimation des Incertitudes

Le résultat de mesure doit être rapporté avec l'incertitude associée, déterminée avec un facteur d'élargissement $k=2$.

Le logiciel MUKit^[31] développé par le SYKE est un logiciel d'estimation des incertitudes en accord avec les prescriptions de la norme NF ISO 11352 (voir aussi^[32]). Cependant, lorsqu'il utilisera ce logiciel, l'utilisateur devra être vigilant sur les 2 points suivants :

- le nombre d'essais minimum pour l'estimation des erreurs aléatoires :
 - deux mesures minimum pour le logiciel
 - huit mesures minimum pour la norme
- la prise en compte du rendement.

Un tutoriel en français permettant d'aider à sa prise en main est disponible^[33].

D'autres outils d'aide à l'estimation des incertitudes sont disponibles mais n'ont pas été testés par AQUAREF pour évaluer leur compatibilité avec la norme NF ISO 11352.

8.1.4 Rendu des résultats pour les organoétains cations (OTC)

Selon les besoins, l'expression des résultats peut se faire en masse d'étain, en masse d'organo-cation ou en masse de composé (e.g. chlorure de tributylétain) :

Expression des résultats

$(C_x \pm U) \mu\text{g}_{\text{Sn}}/\text{l}$	$(C_x \pm U) \mu\text{g}_{\text{organocation}}/\text{l}$	$(C_x \pm U) \mu\text{g}_{\text{TBTCl}}/\text{l}$
--	--	---

Exemple de calcul de conversion

$(C_x) \mu\text{g}_{\text{Sn}}/\text{l}$	$(C_x) \mu\text{g}_{\text{organocation}}/\text{l}$	$(C_x) \mu\text{g}_{\text{TBTCl}}/\text{l}$
0,082	0,200	0,225

Avec Masse atomique Sn = 118,71 ; Masse moléculaire TBTcation = 290,05 g/mol ; Masse moléculaire TBTCI = 325,51 g/mol

Une grande vigilance doit être portée sur ce point afin d'assurer la comparabilité des données et leur compatibilité avec les exigences réglementaires. Dans le cadre du rapportage de l'état chimique des masses d'eau, notamment comparaison à la NQE, l'unité d'expression des mesures est le $\mu\text{g}_{\text{organocation}}/\text{l}$.

8.1.5 Rendu des résultats pour les substances dont les étalons sont sous formes de sels

Certains étalons analytiques, notamment de composés pharmaceutiques ou de composés ioniques (quats), comprennent des groupes acide ou basique et peuvent être commercialement disponibles sous formes de sels. Dans l'environnement, les formes pertinentes présentes et mesurées de ces substances sont sous forme acide ou basique, le sel se dissociant en milieux aqueux. Par conséquent, il doit être vérifié que le rendu des résultats se rapportent à la forme acide ou basique et non à sa forme de sel. Ainsi, lors de la préparation des solutions d'étalonnage, la concentration doit être ramenée de la forme sel à la forme acide ou basique. Un exemple de calcul est fourni en annexe 5.

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

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

Les recommandations émises par AQUAREF dans le cadre de la gestion des sommes dans un contexte de surveillance sont disponibles dans un document spécifique [\[34\]](#). Au moment de la rédaction de ce guide, des modifications du SANDRE dans la codification de l'échange des données sont encore nécessaires afin de pouvoir appliquer les propositions émises dans ce document.

8.1.7 Rendu des résultats pour les sédiments

Tous les résultats d'analyse des micropolluants organiques et inorganiques sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{kg}$ matière sèche ($\mu\text{g}/\text{kg}$ MS) [Code Sandre 132] et en mg/kg matière sèche (mg/kg MS) [Code Sandre 160] pour le P_{Tot} .

La mesure du taux de matière sèche à 105°C devra donc être effectuée selon les recommandations émises en § 4.2.2.

La relation permettant d'exprimer les résultats de concentration par rapport à la teneur en matière sèche est la suivante, pour une analyse réalisée sur un échantillon brut (tamisé humide) :

$$\text{Concentration} = 100 \times \frac{\text{Concentration mesurée}}{\text{Taux de matière sèche (\%)}}$$

Dans le cas d'une analyse réalisée sur sédiments préparés (tamisés et séchés), le laboratoire devra déterminer l'humidité résiduelle pour exprimer son résultat par rapport à la teneur en matière sèche :

$$\text{Taux d'humidité résiduelle} = 100 \times \frac{\text{Masse avant séchage} - \text{masse après séchage à } 105 \text{ } ^\circ\text{C}}{\text{Masse avant séchage}}$$

Si l'unité d'expression des résultats d'analyse évolue de $\mu\text{g}/\text{kg}$ à $\mu\text{g}/\text{kg MS}$, il en résultera une rupture dans les chroniques qui impose le recalcul de données antérieures à partir du taux de matières sèches [code Sandre 1307].

Pour la comparaison (temporelle et/ou spatiale) des résultats, il est très important de bancariser le maximum d'informations sur les mesures de la granulométrie (dont le profil granulométrique, si possible), de l'aluminium, du lithium, du fer, du manganèse et du COT.

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

Restituer la somme des résultats obtenus sur la phase aqueuse et la phase particulaire combinées de manière à obtenir une teneur équivalente en $\mu\text{g}/\text{L}$ d'eau brute. Pour un prélèvement donné et une substance donnée (hors composés volatils), les résultats doivent être rendus par calcul de la concentration totale en $\mu\text{g}/\text{L}$:

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

Soient C_d la teneur mesurée dans la phase aqueuse en $\mu\text{g}/\text{L}$ et C_p (équivalent) la teneur mesurée dans la phase particulaire exprimée en $\mu\text{g}/\text{L}$ avec C_p (équivalent) ($\mu\text{g}/\text{L}$) = $10^{-6} \times [\text{MES}] (\text{mg}/\text{L}) \times C_p (\mu\text{g}/\text{kg})$

Ce qui permet d'obtenir l'expression globale :

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

8.2 Validation des résultats avant transmission

Le laboratoire d'analyse devra s'assurer que le résultat à transmettre au demandeur est fiable. Tout résultat douteux, entre autres les valeurs inhabituelles, devra systématiquement être confirmé. La restitution des données sera alors accompagnée d'un document présentant les valeurs initialement mesurées ainsi que les valeurs mesurées à titre de confirmation.

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

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

- l'identification de l'échantillon comprenant :
 - la date et l'heure d'échantillonnage, arrondie à la 10aine de minutes ;
 - la référence de l'échantillon au laboratoire ;
 - la date et l'heure de réception des échantillons au laboratoire ;
 - la température de l'enceinte à réception laboratoire ;
- le support ;
- la fraction analysée ⁵;
- la date et heure de filtration de l'échantillon (cas des métaux et métalloïdes, chlorophylle a) ;
- la date de mise en analyse (cf. paragraphe 6.2).
AQUAREF recommande de consigner cette information dans le champ « Date d'analyse ». Cette date peut correspondre en fonction du couple paramètre/matrice :
 - à la date de stabilisation de l'échantillon (acidification des métaux / ajout de solvant...)
 - à la date de congélation
 - à la date d'extraction
 - à la date d'analyse pour les paramètres ne pouvant être stabilisés et analysés sans extractionCette date ne peut pas correspondre à la date de neutralisation de l'échantillon (élimination du résiduel d'oxydant par le thiosulfate par exemple), ou à la filtration de l'échantillon au laboratoire si cette dernière n'est pas de nature à limiter significativement son évolution
- la méthode d'analyse ;
- la référence à l'accréditation et à l'agrément ;
- les commentaires (indiquer les difficultés analytiques rencontrées, interférences, etc.) ;
- le résultat de l'analyse;
- l'incertitude analytique sur le résultat (avec un facteur d'élargissement $k=2$) ;
- l'unité du résultat ;
- le code remarque ;
- la limite de quantification (exprimée dans la même unité que le résultat) ;
- toute réserve émise au sujet du résultat de l'analyse ;
- la mention « Analyse confirmée », le cas échéant ;
- le code du laboratoire ayant réalisé l'analyse (balise <Analyse/Laboratoire>), si l'analyse a été confiée à un sous-traitant. Conformément au référentiel SANDRE, le code remarque 0 sera réservé aux analyses qui ne seront pas réalisées. Pour les analyses en attente de résultats, la balise <Analyse> sera absente du fichier.

⁵ Pour les molécules de la catégorie 2 analysées dans la fraction dissoute, dans le cadre des échanges EDILABO, de telles méthodes ne doivent pas pouvoir être associées au code fraction SANDRE « Eau Brute » (code 23). Elles doivent être uniquement associées au code « Phase aqueuse de l'eau » (code 3) même si l'analyse par ces méthodes peut correspondre pour certaines substances à la mesure de la totalité de la substance considérée (cas des substances les plus hydrophiles).

9 Références

Les documents ci-dessous sont à prendre en considération.

Les fiches méthodes AQUAREF, dénommées dans le document sous forme MA-XX (XX= numéro de la fiche), sont disponibles sur le site AQUAREF : https://www.aquaref.fr/methodes_validees

Référence	Libellé	Accessible sous
[1]	Bénédicte Lepot, Céline Ferret – Etat des lieux sur les outils existants pour contrôler la température des échantillons depuis le prélèvement jusqu'à la réception au laboratoire – Rapport AQUAREF 2010 – 17p.	http://www.aquaref.fr/
[2]	NF X06-021 : 1991 : Application de la statistique - Principes du contrôle statistique de lots	AFNOR
[3]	ISO 5667-3:2012 Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau	AFNOR
[4]	ISO 5667-15, Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 15 : Lignes directrices pour la conservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments	AFNOR
[5]	Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC)- Guidance document no. 25 on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive	http://ec.europa.eu/
[6]	Moreau P., Ghestem JP., Botta F., Lepot B. – Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire et premières recommandations opérationnelles – Rapport AQUAREF 2015 – BRGM/RP-65507-FR	http://www.aquaref.fr
[7]	P. Moreau, A. Yari, J.P. Ghestem - Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface. Rapport AQUAREF 2015 – 102p.	http://www.aquaref.fr
[8]	Pauline Moreau, Jean Philippe Ghestem - Etude de la stabilité de 11 substances pertinentes à surveiller (SPAS) dans des échantillons d'eau de surface – Rapport AQUAREF 2016 – BRGM/RP – 66632 – FR-54p	http://www.aquaref.fr
[9]	Sylvie Ngo, Bénédicte Lepot, Sophie Lardy-Fontan – Etude de stabilité de 17 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans des échantillons d'eau de surface – Rapport AQUAREF 2016 – 64 p.	http://www.aquaref.fr
[10]	Azziz Assoumani, Jérôme Beaumont, Jean-Pierre Blanquet, Ahmad El-Masri, Sylvie Ngo – Etude de stabilité de 4 parabènes et 7 composés perfluorés dans des échantillons d'eau de surface – Rapport AQUAREF 2018 – 33 p.	http://www.aquaref.fr
[11]	Pauline Moreau, Jean Philippe Ghestem – Etude de la stabilité de sotalol, béflubutamide, N-butylbenzènesulfonamide (NBBS) et N,N-diméthyl-N'-p-tolylsulfamide (DMST) dans des échantillons d'eau de surface. Rapport final AQUAREF 2017 - BRGM/RP-67510-FR, 44p	http://www.aquaref.fr

Référence	Libellé	Accessible sous
[12]	A la date de validation du présent guide : Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement NOR : DEVL1128052A	http://www.legifrance.gouv.fr
[13]	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 - NOR: DEVL1525745V	http://www.legifrance.gouv.fr
[14]	P Moreau – Limite de quantification d'une méthode d'analyse chimique d'un sédiment : propositions pour l'application de la norme NF T90-210 - Aquaref 2014 – Rapport BRGM/RP-64603-FR, 24 p	http://www.aquaref.fr
[15]	NF ISO 11352:2012 : Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité	AFNOR
[16]	BRISTEAU S., GHESTEM J.-P. (2018) – Synthèse sur la problématique de la surveillance des dithiocarbamates dans les eaux environnementales. Rapport final. AQUAREF BRGM/RP-67894-FR, p.43, ill.20	http://www.aquaref.fr
[17]	FD T90-524 : 2015 - Contrôle qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux	AFNOR
[18]	Amalric L., Cabillic J., Lardy-Fontan S., Strub M.-P. (2011) - Compatibilité des méthodes d'analyse des substances organiques avec les exigences des programmes de surveillance de la DCE. Rapport final. BRGM/RP-59499-FR, 94 p., 18 ill., 4 ann.	http://www.aquaref.fr
[19]	Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC) - guidance document no. 19 : « guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive”	http://ec.europa.eu/
[20]	NF ISO 11464 : Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques	AFNOR
[21]	NF EN 16179 : Boues, bio-déchets traités et sols - Lignes directrices pour le prétraitement des échantillons	AFNOR
[22]	NF ISO 14507 : Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques	AFNOR
[23]	ISO 13320 :2009 : Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser - Principes généraux - Tirage 2 (2009-12-01)	AFNOR
[24]	NF EN 15934 : Boues, bio-déchets traités, sols et déchets - Calcul de la teneur en matière sèche par détermination du résidu sec ou de la teneur en eau	AFNOR
[25]	NF ISO 11465 : Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique.	AFNOR

Référence	Libellé	Accessible sous
[26]	NF EN 12880 : Caractérisation des boues - Détermination de la teneur en matière sèche et de la teneur en eau	AFNOR
[27]	NF EN 13346 Caractérisation des boues - Détermination des éléments traces et du phosphore - Méthodes d'extraction à l'eau régale, NF ISO 11466 Qualité du sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale, NF ISO 12914 Qualité du sol - Extraction assistée par micro-ondes de la fraction soluble dans l'eau régale pour la détermination des éléments, NF EN 16174 Boues, biodéchets traités et sols - Digestion des éléments solubles dans l'eau régale - Boues, bio-déchets traités et sols	AFNOR
[28]	NF EN 16169 :2012 : Boues, biodéchets traités et sols - Détermination de l'azote Kjeldahl	AFNOR
[29]	NF EN 13342 : 2000 : Caractérisation des boues - Détermination de l'azote Kjeldahl	AFNOR
[30]	Béatrice Lalère – Les blancs analytiques : définition et recommandations quant à leur utilisation – Rapport Aquaref 2017, 18 p	http://www.aquaref.fr
[31]	Outil MUKIT pour le calcul des incertitudes selon la norme NF ISO 11352	http://www.syke.fi/
[32]	JP Ghestem, C Margoum, C Brach Papa, A Papin - Note sur la détermination de l'incertitude pour des analyses de polluants organiques avec et sans prise en compte du rendement d'extraction – Rapport AQUAREF 2011 – 14 pages	http://www.aquaref.fr
[33]	J.Cabillic- G.Labarraque – Estimation des incertitudes selon la norme NF ISO 11352– Note d'application sur le logiciel Mukit, AQUAREF 2013 – 27 pages.	http://www.aquaref.fr
[34]	JP Ghestem, P Moreau, S. Lardy-fontan, B. Lalere, F. Lestremau, A Yari, A. Grouhel – Réalisation de sommes de résultats dans un contexte de surveillance environnementale DCE et de surveillance des rejets – Rapport AQUAREF 2017 – 8 p.	http://www.aquaref.fr
[35]	FD T 90-230:2015 : Qualité de l'eau — Caractérisation des méthodes d'analyses — Guide pour la sélection d'une matrice représentative d'un domaine d'application, annexe A, Caractéristiques des eaux naturelles de ressource, de consommation et minérales françaises, synthèse des données de contrôle sanitaire des eaux exercé par les Agences régionales de santé et colligées sur la base nationale SISE-Eaux du Ministère chargé de la Santé, élaborée par l'Anses pour les eaux naturelles superficielles.	AFNOR

10 Liste des annexes

Annexe	Libellé
1	Liste des substances classées en catégorie 2 pour lesquelles le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute
2	Méthodologie recommandée pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES
3	Schéma de suivi de l'échantillonnage des sédiments sur un même site et destinés à différentes analyses au laboratoire
4	Proposition de consignes de nettoyage du matériel de préparation des échantillons de sédiment
5	Exemple de calcul dans le cadre de l'analyse de composés acides ou basiques dont les étalons sont sous forme de sels

ANNEXE 1

Liste des substances classées en catégorie 2 pour lesquelles le résultat de l'analyse de la fraction dissoute est jugé équivalent au résultat de l'analyse sur eau brute

SANDRE	Paramètre	Famille chimique SANDRE
1101	Alachlore	Divers (autres organiques)
1105	Aminotriazole	Divers (autres organiques)
1107	Atrazine	Triazines et métabolites
1108	Atrazine déséthyl	Triazines et métabolites
1109	Atrazine déisopropyl	Triazines et métabolites
1113	Bentazone	Divers (autres organiques)
1129	Carbendazime	Carbamates
1136	Chlortoluron	Urées et métabolites
1170	Dichlorvos	Organophosphorés
1175	Diméthoate	Organophosphorés
1177	Diuron	Urées et métabolites
1208	Isoproturon	Urées et métabolites
1209	Linuron	Urées et métabolites
1210	Malathion	Organophosphorés
1230	Ométhoate	Organophosphorés
1263	Simazine	Triazines et métabolites
1406	Lénacile	Divers (autres organiques)
1528	Pirimicarbe	Carbamates
1577	Dinitrotoluène-2,6	Benzène et dérivés
1578	Dinitrotoluène-2,4	Benzène et dérivés
1638	Méthylphénol-4	Autres phénols
1640	Méthylphénol-2	Autres phénols
1650	Chlorophénol-4	Autres phénols
1670	Métazachlore	Organochlorés
1678	Diméthénamide	Organochlorés
1713	Thiabendazole	Divers (autres organiques)
1796	Métaldéhyde	Divers (autres organiques)
1830	Atrazine déisopropyl déséthyl	Triazines et métabolites
1877	Imidaclopride	Divers (autres organiques)
1882	Nicosulfuron	Urées et métabolites
1935	Cybutryne	Triazines et métabolites
1945	Isoxaflutole	Divers (autres organiques)
1951	Azoxystrobine	Divers (autres organiques)
2023	Flumioxazine	Divers (autres organiques)
2614	Nitrobenzène	Benzène et dérivés

SANDRE	Paramètre	Famille chimique SANDRE
3159	Atrazine 2-hydroxy-déséthyl	Triazines et métabolites
5296	Carbamazépine	Divers (autres organiques)
5354	Paracétamol	Divers (autres organiques)
5372	Diazépam	Divers (autres organiques)
5374	Lorazépam	Divers (autres organiques)
5375	Oxazépam	Divers (autres organiques)
6219	Perchlorate	Autres éléments minéraux
6725	Carbamazépine époxyde	Divers (autres organiques)
6733	Cyclophosphamide	Divers (autres organiques)
6853	Métolachlor OXA	Divers (autres organiques)
6854	Métolachlor ESA	Divers (autres organiques)
7136	Acétazolamide	Divers (autres organiques)
7141	1,3,5-Benzèneetriol	Divers (autres organiques)
7594	Bisphénol S	Divers (autres organiques)

ANNEXE 2

Méthodologie recommandée pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES

Le classement par type de substance proposé ci-dessous n'implique pas que l'ensemble des molécules citées soit analysé simultanément selon la même méthode. Le seuil de 30 mg/L représente le 95^{ème} percentile des teneurs en MES des eaux environnementales^[35].

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	TECHNIQUES D'EXTRACTION DE LA PHASE AQUEUSE (Seuil de coupure au-dessus duquel réaliser une extraction en parallèle des deux phases)					TECHNIQUE EXTRACTION DU SOLIDE*
			LLE	SPE sur disque	SPE sur cartouche	HS	P & T	
Composés du tributylétain	Tributylétain cation	Phase aqueuse et phase particulaire	MES > 150 mg/L	MES > 500 mg/L	MES > 30 mg/L	Technique non recommandée	Technique non recommandée	Soxhlet, PLE, sonication
Phtalates	Di(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP)	Phase aqueuse et phase particulaire	MES > 30 mg/L	MES > 30 mg/L	MES >30 mg/L	Technique non recommandée	Technique non recommandée	Soxhlet, PLE, sonication
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Naphtalène	Phase aqueuse et phase particulaire	MES >250 mg/L	Technique non recommandée	Technique non recommandée	Aucune filtration	Aucune filtration	Technique non recommandée
	Anthracène Fluoranthène Benzo[a]pyrène Benzo[b]fluoranthène Benzo[k]fluoranthène Benzo[g,h,i] perylène, Indeno[1,2,3-cd]-pyrène		MES > 150 mg/L	MES ≥ 500 mg/L	MES > 30 mg/L	Technique non recommandée	Technique non recommandée	Soxhlet, PLE, sonication

Méthodologie à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES (suite)

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	TECHNIQUES D'EXTRACTION DE LA PHASE AQUEUSE (Seuil de coupure au-dessus duquel réaliser une extraction en parallèle des deux phases)					TECHNIQUE EXTRACTION DU SOLIDE*
			LLE	SPE sur disque	SPE sur cartouche	HS	P & T	
Pesticides	Alachlore Atrazine Diuron Isoproturon Chlorotoluron Nicosulfuron Simazine	Phase aqueuse ou eau brute	Filtration autorisée quelle que soit la teneur en MES	Filtration autorisée quelle que soit la teneur en MES	Filtration autorisée quelle que soit la teneur en MES	Technique non recommandée	Technique non recommandée	Non demandée
	Chlorfenvinphos Chlorpyrifos trifluraline	Phase aqueuse et phase particulaire	MES > 30 mg/L	MES >30 mg/L	MES > 30 mg/L	Technique non recommandée	Technique non recommandée	Soxhlet, PLE, sonication
	Aldrine Dieldrine Endrine Isodrine DDT total Endosulfan Hexachloro-cyclohexane 1,2,3-trichloro benzène 1,2,4-trichloro benzène 1,3,5-trichlorobenzène	Phase aqueuse et phase particulaire	MES >150 mg/L	MES > 500 mg/L	MES >30 mg/L	Technique non recommandée	Technique non recommandée	Soxhlet, PLE, sonication
Alkylphénols	4-Nonylphénols, 4-tert-octylphénol	Phase aqueuse et phase particulaire	MES > 30 mg/L	MES > 30 mg/L	MES > 30 mg/L	Technique non recommandée	Technique non recommandée	Soxhlet, PLE, sonication

Méthodologie à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES (suite)

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	TECHNIQUES D'EXTRACTION DE LA PHASE AQUEUSE (Seuil de coupure au-dessus duquel réaliser une extraction en parallèle des deux phases)					TECHNIQUE EXTRACTION DU SOLIDE*
			LLE	SPE sur disque	SPE sur cartouche	HS	P & T	
COV	Benzène Toluène Xylène 1,2-Dichloroéthane Dichlorométhane Hexachlorobenzène Hexachlorobutadiène Pentachlorobenzène Tétrachloroéthylène Trichloroéthylène Trichlorobenzènes Trichlorométhane Tétrachlorure de carbone	Eau brute	MES > 250 mg/L	Technique non recommandée	Technique non recommandée	HS & HS/SPME : aucune filtration	Aucune filtration	Non pertinente
Diphényléthers -pentabromés, retardateurs de flamme polybromés	BDE 28 BDE 47 BDE 99 BDE 153 BDE 154 HBCDD	Phase aqueuse et phase particulaire	MES >150 mg/L	MES > 500 mg/L	MES >30 mg/L	Technique non recommandée	Technique non recommandée	Soxhlet, PLE, sonication

Méthodologie à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES (suite)

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	TECHNIQUES D'EXTRACTION DE LA PHASE AQUEUSE (Seuil de coupure au-dessus duquel réaliser une extraction en parallèle des deux phases)					TECHNIQUE EXTRACTION DU SOLIDE*
			LLE	SPE sur disque	SPE sur cartouche	HS	P & T	
Composés perfluorés	PFOA PFOS	Phase aqueuse et phase particulaire	MES > 30 mg/L	MES >30 mg/L	MES > 30 mg/L	Technique non recommandée	Technique non recommandée	Soxhlet, PLE, sonication

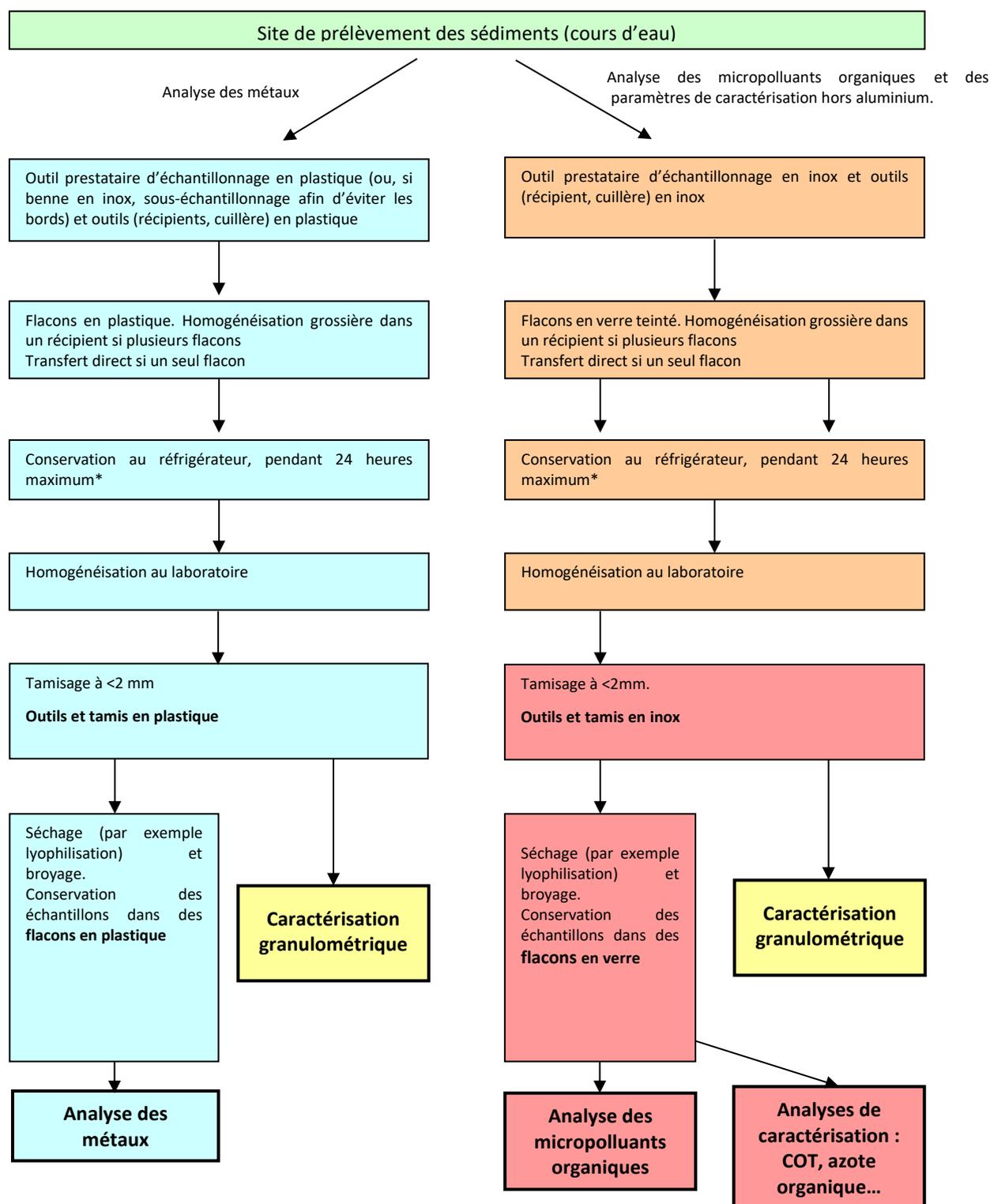
Exemple d'application aidant à la lecture du tableau : pour l'analyse du tributylétain cation sur eau brute, l'extraction liquide/liquide seule pourra être utilisée (LLE) pour des échantillons dont la teneur en matières en suspension (MES) est inférieure à 150 mg/L. Pour un échantillon dont la teneur en MES est de 200 mg/L, par exemple, le laboratoire pourra utiliser la SPE sur disque ou combiner une LLE (ou tout autre technique d'extraction de la phase dissoute) de l'échantillon filtré avec une technique d'extraction de la phase solide.

* D'autres techniques peuvent être utilisées (micro-ondes, QuEChERS,...) à condition que le laboratoire en démontre l'applicabilité.

ANNEXE 3

Schéma de suivi de l'échantillonnage des sédiments sur un même site et destinés à différentes analyses au laboratoire

Cette annexe est donnée à titre d'exemple, dans le cas où le sédiment est prélevé dans un cours d'eau pour l'analyse des polluants organiques **non volatils**, des métaux et des paramètres de caractérisation du sédiment.



*Il est recommandé de procéder au prétraitement de l'échantillon dans les 24 heures suivant la réception au laboratoire. Dans le cas contraire, l'échantillon doit être conservé au congélateur en vue d'un prétraitement ultérieur.

ANNEXE 4

Proposition de consignes de nettoyage du matériel de préparation des échantillons de sédiment

Ces consignes sont issues de la référence « Lavage du matériel de préparation des échantillons - INFOSOL -RMQS – I 13 Version 4 Date : 09.05.2011

Les plateaux de séchage et fonds de tamis sont à :

1. Laver avec une éponge non abrasive RECTO et VERSO à l'eau claire
2. Rincer à l'eau déminéralisée
3. Faire sécher avant utilisation

Les tamis sont à :

1. Nettoyer à l'eau claire avec une éponge
2. Passer systématiquement aux ultrasons après le nettoyage à l'eau claire
3. Laver à l'eau déminéralisée avec une éponge de manière à enlever ce qui a été décollé par les ultrasons
4. Rincer à l'eau déminéralisée
5. Faire sécher avant utilisation

Les mortiers neufs : les laver à l'éponge côté non abrasif afin de ne pas les abîmer, bien frotter avant de les rincer à l'eau déminéralisée et de les mettre dans le bac à ultrason.

Les mortiers usagés : les laver soigneusement à l'aide d'une brosse ou de l'éponge (coté abrasif), rincer à l'eau déminéralisée, avant de les passer au bac ultrasons.

1. Passer systématiquement aux ultrasons après le nettoyage à l'eau claire
2. Laver à l'eau déminéralisée avec une éponge de manière à enlever ce qui a été décollé par les ultrasons
3. Rincer à l'eau déminéralisée
4. Faire sécher avant utilisation

ANNEXE 5

Exemple de calcul dans le cadre de l'analyse de composés acides ou basiques dont les étalons sont sous forme de sels :

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

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

- la metformine. La forme basique du metformine ($C_4H_{11}N_5$, masse = 129,16 g/mol) est suivie correspondant au code sandre 6755 (et au code CAS 657-24-95). Son étalon est cependant fréquemment commercialisé sous forme hydrochlorure ($C_4H_{11}N_5 \text{ HCl}$, masse = 165,62 g/mol) avec le code CAS 115-07-4. Si 10 mg de metformine sous forme hydrochlorure été pesés et utilisés pour préparer une solution à 1 mg/mL. La concentration de metformine est par conséquent de 0,78 mg/mL ($1 \text{ mg/L} * 129,16/165,62$).

www.aquaref.fr

