

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 d'activité AQUAREF 2013-2015, thème D «Amélioration des opérations d'analyse physico-chimique» - Action D2b – 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.

Auteurs

Laurence AMALRIC (BRGM)
François LESTREMAU (INERIS)
Marie-Pierre STRUB (INERIS)
Eva LIONARD (Irstea)
Sophie LARDY-FONTAN (LNE)

Guide rédigé avec la contribution de

Jean-Philippe GHESTEM (BRGM)
Marina COQUERY (Irstea)
Nathalie GUIGUES (LNE)

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 2015

Droits d'usage

Accès public

Avec le soutien de



TABLE DES MATIÈRES

1	Définitions	5
2	Échantillonnage	5
	2.1 Responsabilités des laboratoires en charge des analyses en matière d'échantillonnage	5
	2.2 Flaconnage et consignes	5
	2.2.1 Flaconnage destiné à l'échantillonnage de sédiment	7
3	Conditionnement et transport	7
4	Réception par le laboratoire en charge des analyses	8
	4.1 Contrôles à réception (eaux et sédiments).....	8
	4.2 Prétraitement des échantillons : fractions à considérer et paramètres à déterminer au préalable	9
	4.2.1 Échantillons d'eaux.....	9
	4.2.2 Échantillons de sédiments	16
5	Analyses au laboratoire	18
	5.1 Délais de démarrage des protocoles analytiques.....	18
	5.1.1 Échantillons prélevés en métropole	18
	5.1.2 Échantillons prélevés dans les DOM.....	18
6	Méthodes d'analyses	19
7	Paramètres	20
	7.1 Paramètres physico-chimiques.....	20
	7.1.1 Eaux	20
	7.1.2 Sédiments	21
	7.2 Substances prioritaires, autres substances.....	21
	7.2.1 Les substances dans les eaux.....	22
	7.2.2 Les substances dans les sédiments.....	23
	7.3 Résultats analytiques	24
	7.3.1 Rendu des résultats pour les organoétains cations (OTC).....	24
	7.3.2 Rendu des résultats pour les sédiments.....	25
	7.3.3 Estimation des Incertitudes	25
	7.3.4 Validation des résultats avant transmission.....	25
	7.3.5 Analyses de confirmation	26
8	Restitution	26
9	Démarche qualité	27
10	Liste des annexes	28

Préambule

Ce guide regroupe les recommandations techniques d'AQUAREF pour la réalisation des opérations d'analyse dans les programmes de surveillance chimique liés à la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Il est transversal aux analyses des eaux superficielles et sédiments en milieu continental, ainsi qu'aux eaux souterraines. Il peut également être utilisé dans d'autres contextes de surveillance ou de diagnostic des milieux.

Il s'adresse aux organismes d'analyse ainsi qu'aux commanditaires de prestations d'analyse qui pourront utiliser les recommandations techniques d'AQUAREF pour élaborer leurs cahiers des charges.

Il formule différentes recommandations en matière d'opérations d'analyse, basées sur l'état de l'art disponible à la date de rédaction, dont les retours d'expériences et les résultats des études AQUAREF.

Pour les dispositions non indiquées dans ce document, AQUAREF recommande d'utiliser comme référence les normes et guides 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 dans le présent document sont basées sur les bonnes pratiques génériques et sont susceptibles d'évoluer.

Les codes SANDRE indiqués dans le présent document 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>.

Le présent guide n'a pas de valeur réglementaire. Son utilisation, intégrale ou partielle, est faite sous la seule et entière responsabilité de l'utilisateur.

1 Définitions

Les concepts et les définitions nécessaires à l'application du présent guide sont regroupés dans le document « Opérations d'échantillonnage et d'analyse pour la surveillance chimique des milieux aquatiques : définitions ».

2 Échantillonnage

2.1 Responsabilités des laboratoires en charge des analyses en matière d'échantillonnage

La bonne pratique de l'échantillonnage conditionne en très grande partie la fiabilité des analyses et donc l'interprétation qui en sera faite. Le laboratoire en charge des analyses est responsable, sans délégation possible :

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

Dans ce cadre, il garantit la fiabilité des opérations qui sont liées à ces étapes.

Le laboratoire en charge des analyses veille notamment à 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, etc. qui demande une concertation étroite avec le responsable des opérations d'échantillonnage.

2.2 Flaconnage et consignes

Le laboratoire en charge des analyses 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, le matériel nécessaire au conditionnement et transport des échantillons (glacières, blocs eutectiques, ...) et, si nécessaire, les systèmes de filtration sur site (seringues, filtres, autres) ;
- 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, réactifs, matériel, ...) ;
- clairement identifier les flacons vis-à-vis de l'analyse à réaliser, en particulier ceux contenant un agent de conservation. La pratique de pré-conditionnement des flacons est admise mais pas recommandée. Elle est à proscrire pour les métaux. En tout état de cause, le laboratoire en charge des analyses devra avoir fait la preuve (documentaire ou expérimentale) que cette pratique n'a pas d'impact sur la fiabilité des analyses ;
- fournir aux opérateurs d'échantillonnage les consignes liées au flaconnage (nature, volume, remplissage, manipulation), à l'étiquetage, au conditionnement (réactifs, consignes particulières

de rinçage des flacons notamment, ...), aux conditions de transport, au conditionnement des échantillons sur site et notamment des éventuelles consignes de rinçage des flacons, avant le début de la campagne d'échantillonnage. Les dispositions des normes en vigueur et notamment de la norme NF EN ISO 5667-3¹ constituent la base de ces consignes.

Pour éviter les risques de casse, des systèmes de calage des flacons fournis par l'opérateur d'échantillonnage ou le laboratoire en charge des analyses sont à utiliser. Flaconnage destiné à l'échantillonnage d'eau.

Les contenants mis en œuvre pour le conditionnement des eaux devront respecter les méthodes officielles en vigueur, spécifiques aux substances à analyser et/ou à la norme NF EN ISO 5667-3. Les biais constatés lors de l'essai sur site « Essai national sur site du 26 juin 2007² » repris dans la note référencée DRC-08-95687-09117B³ ont conduit aux exigences suivantes (Tableau 1) :

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

Paramètres	Type de flacon	Type de bouchon
Métaux (hormis le mercure)	Flacons en plastique (PE, PP) ou téflon (PTFE, FEP, PFA)	Bouchons non pigmentés× inertes
Mercure	Flacons à col droit en verre borosilicaté, en quartz, ou téflon (PTFE, FEP, PFA)	Bouchons non pigmentés× inertes
COV/COHV **	Flacons en verre	Opercules serti type pénicilline ou Flacons type "espace de tête" à vis, septum PTFE
Micropolluants organiques (hormis glyphosate, AMPA, PFCs)	Flacons en verre brun pour les substances photosensibles, Flacons en verre pour les substances non photosensibles Dans tous les cas : flacons non pelliculés	Bouchons inertes (capsule téflon)
Glyphosate, AMPA	Flacons en plastique (PEBD, PEHD, PP, PTFE, FEP, PFA)	Bouchons inertes (PEBD, PEHD, PP, PTFE)
PFCs	Flacons en plastique (PEBD, PEHD, PP ; à l'exclusion du téflon type PTFE, PFA, FEP)	Bouchons inertes (PEBD, PEHD, PP)

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

** : il est conseillé de dupliquer cet échantillon afin d'avoir la possibilité de réaliser une deuxième détermination en tant que de 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

¹ ISO 5667-3:2012 Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 3: Conservation et manipulation des échantillons d'eau

² Impact des opérations d'échantillonnage sur la variabilité des résultats d'analyse – Essai national sur site du 26 juin 2007 : DRC-07-86076-16167B

³ Comparabilité des pratiques d'échantillonnage, Exercice d'intercomparaison sur les opérations d'échantillonnages ponctuels DRC-08-95687-09117B accessible sur le site <http://www.aquaref.fr/>

Cas du phosphore total [code Sandre 1350] :

L'analyse du phosphore total devant être réalisée sur la fraction « Eau Brute » [code Sandre 23], il est nécessaire de disposer d'un échantillon distinct de celui destiné à l'analyse des métaux car ce dernier a été filtré, sur site ou au laboratoire.

2.2.1 Flaconnage destiné à l'échantillonnage de sédiment

Les contenants mis en œuvre pour le conditionnement des sédiments doivent respecter les caractéristiques suivantes :

- du verre ou de l'inox pour les composés organiques ;
- un matériau autre que le verre, de préférence du polyéthylène, du polypropylène, du téflon ou du polystyrène cristal, pour les métaux.

Lorsque des analyses de métaux et de contaminants organiques sont à effectuer sur le même sédiment, les 2 échantillonnages sont faits en parallèle en utilisant pour chaque étape l'outil adéquat⁴. Le laboratoire en charge des analyses doit :

- fournir des flacons à col large,
- ne pas fournir de flacons ni de bouchons en plastique si des phtalates sont à analyser,
- fournir aux opérateurs d'échantillonnage le nombre de flacons nécessaires selon les polluants à analyser et les pratiques du laboratoire en charge des analyses ; ces flacons doivent être de volume adapté pour permettre l'échantillonnage du sédiment en quantité suffisante. Le laboratoire en charge des analyses fournit de préférence deux types de flacons clairement identifiés selon les polluants analysés :
 - verre teinté pour les composés organiques traces et les mesures complémentaires de caractérisation du sédiment,
 - polyéthylène, polypropylène, téflon ou polystyrène cristal pour les métaux, le glyphosate, l'AMPA.

Des exemples de préconisation concernant le flaconnage à utiliser lors du conditionnement des sédiments sont donnés dans l'annexe 1.

3 Conditionnement et transport

Placer les échantillons, dès leur conditionnement et pendant toute la durée de l'acheminement jusqu'au laboratoire en charge des analyses, à l'obscurité, dans une enceinte isotherme propre et équipée d'un système permettant de caler les flacons afin d'éviter qu'ils cassent.

S'assurer que l'enceinte a été réfrigérée à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ préalablement à l'introduction des échantillons et équipée du matériel nécessaire pour maintenir la température de l'enceinte frigorifique à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$. Contrôler et enregistrer la température interne de l'enceinte lors de la première introduction d'échantillons et à chaque reconditionnement de l'enceinte. Plusieurs moyens peuvent être mis en

⁴ Cf. guide AQUAREF - Opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (cours d'eau et plan d'eau) dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques

œuvre : pastilles, thermomètre flacon, enregistreur⁵. La méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence et sa performance devra être décrite par le responsable du conditionnement et du transport des échantillons.

Contrôler et enregistrer la température de l'enceinte à l'arrivée au laboratoire.

Déposer dans chaque glacière sous pochette plastique étanche les fiches de terrain relatives aux opérations d'échantillonnage, ou les saisir sous forme électronique et les transférer le soir même au laboratoire en charge des analyses.

Le laboratoire en charge des analyses garantit la prise en charge des échantillons, incluant les premières étapes analytiques (filtration, tamisage, stabilisation, extraction,...) au plus tard le lendemain de l'opération d'échantillonnage. Une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si l'analyse de paramètres répertoriés ci-après n'est pas demandée :

▪ **Pour les eaux :**

- Turbidité [code Sandre 1295], Demande Chimique en Oxygène [code Sandre 1314], Carbone Organique Total [code Sandre 1841], Demande Biochimique en Oxygène [code Sandre 1313],
- Nitrates [code Sandre 1340], nitrites [code Sandre 1339], azote ammoniacal [code Sandre 1335]
- Composés organo-stanneux,
- Chlorophylle a [code Sandre 1439],

Pour les paramètres « Demande Chimique en Oxygène » [code Sandre 1314], « Carbone Organique Total » [code Sandre 1841], « Cyanures totaux » [code Sandre 1390], la durée de conservation peut être allongée si l'agent de conservation adapté a été ajouté dans le flacon ou sur le terrain.

Procéder à la mesure exclusivement sur site des paramètres : Oxygène dissous [code Sandre 1311], pH [code Sandre 1302], conductivité à 25°C [code Sandre 1303], potentiel redox si besoin [code Sandre 1330], température de l'eau [code Sandre 1301], taux saturation en O₂ dissous [code Sandre 1312].

▪ **Pour les eaux interstitielles des sédiments :**

- Orthophosphates (PO₄³⁻) [code Sandre 1433], le P_{tot} [code Sandre 1350] et l'azote ammoniacal (NH₄⁺) [code Sandre 1335]

4 Réception par le laboratoire en charge des analyses

4.1 Contrôles à réception (eaux et sédiments)

Effectuer un contrôle des échantillons à réception lors de l'enregistrement par le laboratoire en charge des analyses. 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 par le laboratoire en charge des analyses et de la température de l'enceinte frigorifique (5±3°C). Enregistrer ce contrôle.

⁵ État des lieux sur les outils existants pour contrôler la température des échantillons depuis le prélèvement jusqu'à la réception au laboratoire – Rapport AQUAREF 2010 - INERIS- DRC-11-112048-00070A
<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/conservation-des-echantillons-eau-entre-le-prelevement-et-analyse>

En cas de non-respect du délai entre échantillonnage et analyse et/ou de la température de l'enceinte, le laboratoire en charge des analyses avertira le demandeur et des actions correctives seront engagées.

Démarrer les opérations de laboratoire, incluant les étapes analytiques critiques destinées à éviter l'évolution de l'échantillon pour le paramètre considéré, à savoir :

- filtration et/ou stabilisation (hormis pour les eaux naturelles faisant l'objet d'un traitement de désinfection⁶, cf. guide AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau souterraine dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques, et/ou extraction pour les eaux, y compris les eaux interstitielles,
- tamisage suivi d'une congélation éventuelle après tamisage, ou d'un séchage pour les sédiments,

au plus tard le lendemain de l'opération d'échantillonnage. Une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si l'analyse de paramètres particulièrement sensibles cités au paragraphe 3 n'est pas demandée. En cas de dépassement du délai de 48 h, la recevabilité de l'échantillon devra être reconsidérée.

Les recommandations suivantes complètent le dispositif de contrôle :

- informer sans délai le demandeur si la température de l'enceinte réfrigérée est supérieure à 8°C ou inférieure à 2°C. Celui-ci examinera les conditions du dépassement (amplitude, durée...) et garde la possibilité de ne pas admettre les échantillons ;
- le laboratoire en charge des analyses conserve la possibilité de communiquer au demandeur la synthèse d'essais de stabilité permettant d'éclairer la décision. Le laboratoire en charge des analyses s'engage à assurer un délai d'analyse de l'échantillon compatible avec la stabilité du paramètre.

4.2 Prétraitement des échantillons : fractions à considérer et paramètres à déterminer au préalable

4.2.1 Échantillons d'eaux

Les recommandations suivantes permettent d'assurer la qualité et la comparabilité des données de mesures :

Cas des métaux dissous :

- 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, on peut admettre sa réalisation dès réception par le laboratoire en charge des analyses, et en tout état de cause au plus tard le lendemain des opérations d'échantillonnage.

⁶ Caurant A. Ghestem JP (2013) – Impact des opérations de chloration sur les données de surveillance des masses d'eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-63389-FR, 46p

- Dans tous les cas, réaliser un blanc de filtration, soit sur le terrain, soit au laboratoire. La fréquence de réalisation de ces blancs doit être définie entre laboratoire en charge des analyses et le demandeur.
- Réaliser un blanc de méthode, de préférence selon le document « Méthodologie : Blanc de filtration - Blanc de matériel d'échantillonnage », afin de rendre compte de l'absence de contamination de l'ensemble de la chaîne de mesure. Ce blanc couvre les éléments suivants : flaconnage, filtre, matériel de filtration, acide utilisé, et est analysé dans la même série analytique que les échantillons.

Cas de la chlorophylle a (code Sandre 1439) :

- Réaliser la filtration de la chlorophylle a préférentiellement sur site si le personnel a suivi une formation adéquate, ou à défaut, au laboratoire d'analyse dans les 24 heures suivant l'échantillonnage. Filtrer l'échantillon sur un filtre en acétate de cellulose de porosité 1 μm^7 ou en fibre de verre de porosité équivalente 0,7 μm (type GF/F ou GF/6 de Whatman®)⁸.
- Dans tous les cas, un blanc de filtre sera réalisé au laboratoire.

Cas des micropolluants organiques volatils⁹ :

Effectuer obligatoirement toutes les analyses de micropolluants organiques volatils sur la **fraction « Eau Brute »** [code Sandre 23] sans mise en œuvre d'une étape de filtration.

Cas des autres micropolluants organiques :

Pour la liste des substances de l'état chimique et les polluants spécifiques de l'état écologique stipulée dans l'avis associé à l'arrêté relatif à l'agrément des laboratoires (Avis du 8 novembre 2015, NOR: DEVL1525745V), selon la teneur en matières en suspension et les substances visées, l'analyse directe sur eau brute peut conduire à une quantification partielle.

- Réaliser toutes les analyses de micropolluants organiques en prenant en compte la totalité de l'échantillon (fraction dissoute et matières en suspension) : fraction « Eau Brute » [code Sandre 23], sauf exceptions mentionnées ci-après. La liste des exceptions est évolutive en fonction de l'acquisition des connaissances.

Un seuil pour la teneur en MES a été fixé suite à des travaux réalisés par AQUAREF ou aux recommandations du Guide CIRCA. Les plages de décision sont présentées dans le tableau 2 : Méthodologie à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES.

- Mesurer le taux de MES selon la norme NF EN 872¹⁰, le cas échéant.

Les laboratoires d'analyses peuvent aussi choisir de réaliser systématiquement l'analyse sur chaque phase après avoir réalisé la filtration des MES sur un filtre en fibre de verre de diamètre de pore équivalent à 0,7 μm .

Restituer la somme des résultats obtenus sur la phase dissoute et la phase particulaire combinés de manière à obtenir une teneur équivalente en $\mu\text{g/L}$ 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 $\mu\text{g/L}$:

⁷ NF T 90-117 : 1999 - Qualité de l'eau - Dosage de la chlorophylle a et d'un indice phéopigments - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire – décembre 1999

⁸ Cemagref-INRA : Protocole standardisé d'échantillonnage, de conservation, d'observation et de dénombrement du phytoplancton en plan d'eau pour la mise en œuvre de la DCE – septembre 2009, version 3.3.1

⁹ Une substance volatile est une substance ayant pour propriété de se partager entre les phases d'un système binaire air-eau. Plus la constante de Henry (K_H) en $[\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}]$ sera élevée plus la substance sera volatile. A 20-25°C, si $K_H \geq 500$ la substance est considérée très volatile, $100 \leq K_H \leq 500$, la substance est considérée volatile.

¹⁰ NF EN 872 : Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre

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

Exceptions¹¹ :

- Alachlore,
- Atrazine,
- Chlorotoluron,
- Diuron,
- Isoproturon,
- Nicosulfuron,
- Simazine.

Réaliser l'analyse sur l'eau totale [code Sandre 23] ou sur la fraction dissoute [code Sandre 3], selon les modalités définies par le demandeur.

¹¹ Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC): Guidance document N.19 : guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive

Tableau 2 : Méthodologie à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES¹²

La teneur en MES indiquée pour certaines familles chimiques est une valeur guide qui pourra être adoptée par le laboratoire en charge des analyses pour tous les composés organiques s'il ne dispose pas d'autres données. Le seuil critique minimal de 30 mg/L représente le 95^{ème} percentile des teneurs en MES des eaux environnementales¹³.

Le classement par type de substance proposé ci-dessous n'implique pas que l'ensemble des molécules citées soient analysées simultanément selon la même méthode.

Les codes SANDRE des différentes substances sont disponibles dans l'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.

Exemple d'application aidant à la lecture du tableau : pour l'analyse du tributylétain cation sur eau totale, 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.

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	TECHNIQUES EXTRACTION PHASE AQUEUSE (seuil de coupure au dessus duquel réaliser une extraction en parallèle des deux phases)					TECHNIQUE EXTRACTION PHASE 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 (prise en compte lors de l'extraction du disque SPE)
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 (prise en compte lors de l'extraction du disque SPE)

¹² Amalric L., Cabillic J., Lardy-Fontan S., Strub M.-P. (2011) - Note de synthèse sur les méthodes d'analyse des substances organiques compatibles DCE. Rapport final. BRGM/RP-59499-FR, 104 p., 18 ill., 4 ann.

¹³ 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.

Tableau 2 : Méthodologie à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES (suite)

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	TECHNIQUES EXTRACTION PHASE AQUEUSE (seuil de coupure au dessus duquel réaliser une extraction en parallèle des deux phases)					TECHNIQUE EXTRACTION PHASE SOLIDE
			LLE	SPE sur disque	SPE sur cartouche	HS	P & T	
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 (prise en compte lors de l'extraction du disque SPE)
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 (prise en compte lors de l'extraction du disque SPE)
	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 (prise en compte lors de l'extraction du disque SPE)

Tableau 2 : Méthodologie à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES (suite)

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	TECHNIQUES EXTRACTION PHASE AQUEUSE (seuil de coupure au dessus duquel réaliser une extraction en parallèle des deux phases)					TECHNIQUE EXTRACTION PHASE SOLIDE
			LLE	SPE sur disque	SPE sur cartouche	HS	P & T	
Alkylphénols	Nonylphénols, 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 (prise en compte lors de l'extraction du disque SPE)
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 (prise en compte lors de l'extraction du disque SPE)

Tableau 2 : Méthodologie à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES (suite)

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	TECHNIQUES EXTRACTION PHASE AQUEUSE (seuil de coupure au dessus duquel réaliser une extraction en parallèle des deux phases)					TECHNIQUE EXTRACTION PHASE SOLIDE
			LLE	SPE sur disque	SPE sur cartouche	HS	P & T	
Chloroalcane C10-13	(Famille mesurée sous forme d'indice)	Phase aqueuse et phase particulaire	MES > 200 mg/l	Filtration systématique	Filtration systématique	technique non recommandée	technique non recommandée	Soxhlet, PLE, sonication (prise en compte lors de l'extraction du disque SPE)
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 (prise en compte lors de l'extraction du disque SPE)

Dans l'état actuel des connaissances, la mise en œuvre des techniques SPE (on-line), SPME, SBSE, injection directe (LC ou IC) ne pourra pas être considérée comme prenant en compte la portion de la substance liée aux MES pour l'analyse de la totalité de l'échantillon (support d'analyse [23]). Il appartient au laboratoire en charge des analyses d'en démontrer l'applicabilité.

4.2.2 Échantillons de sédiments

Sur les échantillons de sédiments provenant de cours d'eau et plans d'eau, effectuer les traitements et analyser les paramètres ci-dessous (selon l'Arrêté du 7 août 2015) selon les recommandations suivantes :

▪ Le tamisage :

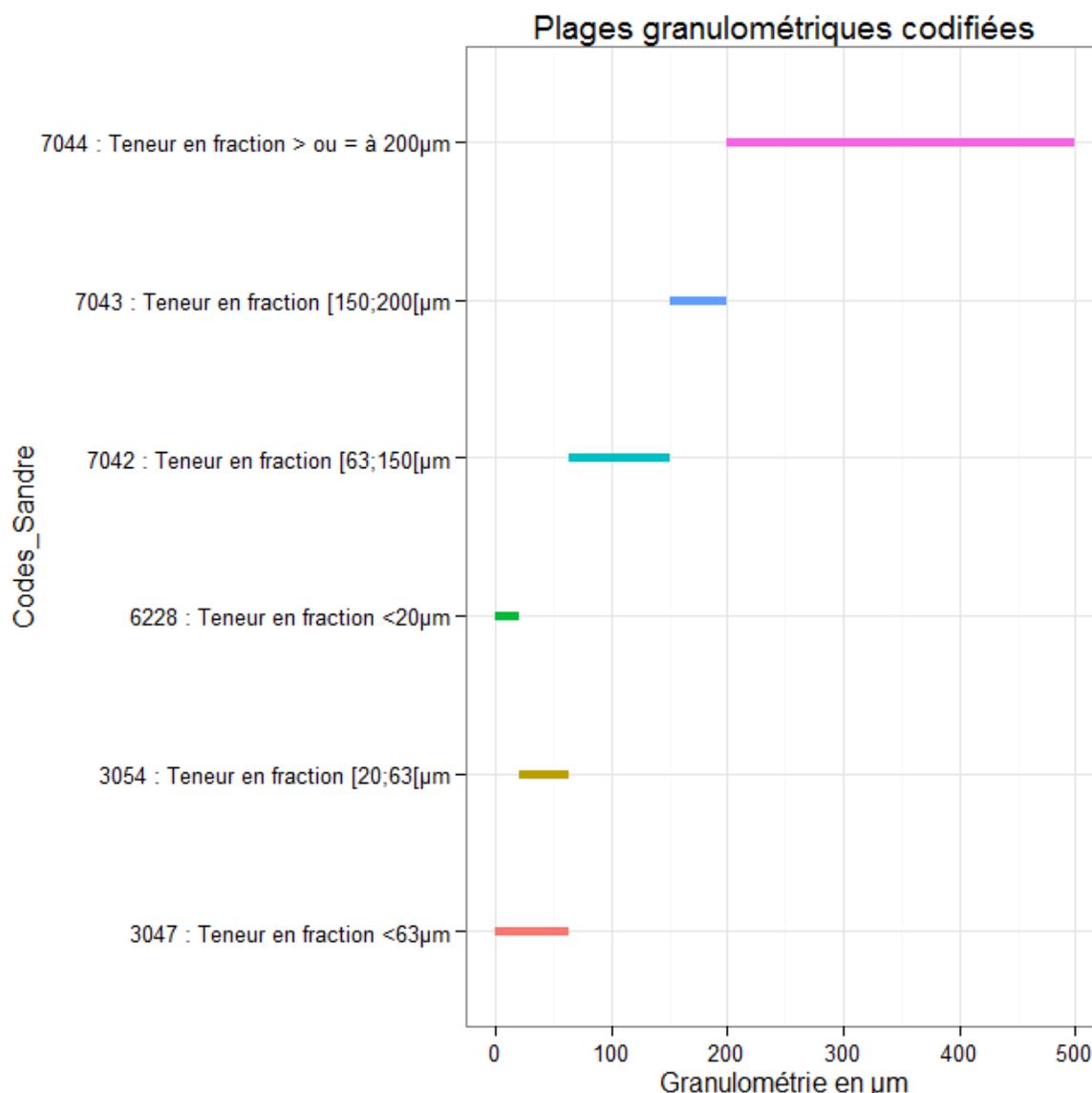
Engager l'échantillon en analyse sans prétraitement si des analyses de composés volatils sont demandées.

Dans le cas contraire, 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 intervenir au plus tard le lendemain de l'échantillonnage, et être effectué avant la congélation de l'échantillon.

Fournir la **caractérisation granulométrique de l'échantillon** : Effectuer l'analyse granulométrique sur du sédiment humide tamisé < 2 mm [code Sandre 32] de préférence par granulométrie laser selon la norme ISO 13320¹⁴. Les paramètres cités ci-dessous sont utilisés notamment pour déterminer la fraction < 63 µm (fraction limoneuse et argileuse) [code Sandre 3047].

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

¹⁴ ISO 13320 :2009 : Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser - Principes généraux - Tirage 2 (2009-12-01)



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

- **Le taux de matière sèche [code Sandre 1307] :**

Sécher, à 105°C, une aliquote de l'échantillon dédiée à cette analyse suivant les normes analytiques en vigueur NF EN 15934¹⁵ ou NF ISO 11465¹⁶.

- **Le séchage et le broyage :**

Sécher l'échantillon suivant les normes analytiques en vigueur en fonction des substances à analyser : séchage à l'étuve à 40°C, lyophilisation,... (NF ISO 11464¹⁷, NF EN 16179¹⁸, NF ISO 14507¹⁹).

¹⁵ 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

¹⁶ NF ISO 11465 : Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique.

¹⁷ NF ISO 11464 : Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques

¹⁸ NF EN 16179 : Boues, bio-déchets traités et sols - Lignes directrices pour le prétraitement des échantillons

¹⁹ NF ISO 14507 : Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques

Vérifier que le protocole mis en œuvre ne conduit pas à la perte des contaminants partiellement volatiles (ex : mercure, HAP).

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 et disposera d'une procédure permettant de vérifier que l'outil n'est pas contaminant vis-à-vis des polluants analysés. Des propositions de consignes de nettoyage sont détaillées en annexe 3.

5 Analyses au laboratoire

Le laboratoire en charge des analyses disposera de protocoles adaptés pour préserver l'intégrité de l'échantillon (contamination, perte de composés, en particulier) jusqu'au début des analyses.

5.1 Délais de démarrage des protocoles analytiques

5.1.1 Échantillons prélevés en métropole

La prise en charge des échantillons par le laboratoire en charge des analyses, incluant les premières étapes analytiques permettant de limiter l'évolution de l'échantillon (filtration, stabilisation, extraction,...), doit intervenir au plus tard le lendemain de l'opération d'échantillonnage. Une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles.

Le laboratoire en charge des analyses respectera la durée maximale entre le moment de l'échantillonnage et l'analyse, compatible avec les prescriptions des normes en vigueur et le délai de rendu des résultats défini par le demandeur.

- Dans le cas où ce délai ne serait pas respecté, le laboratoire en charge des analyses devra immédiatement en informer le demandeur et sollicitera une dérogation. Si celle-ci n'est pas accordée, les opérations d'échantillonnage seront refaites.
- Dans tous les cas, le laboratoire en charge des analyses devra engager des actions correctives afin d'éviter que cette situation se reproduise. L'efficacité des actions correctives mises en œuvre devra être vérifiée et enregistrée.

5.1.2 Échantillons prélevés dans les DOM

Pour les DOM, 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 »

6 Méthodes d'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 ²⁰. Les limites de quantification, les supports sur lesquels devront être réalisées les analyses sont mentionnés dans l'avis ²¹ associé à l'arrêté sus-cité. Ils devront être respectés par le laboratoire en charge des analyses.

Afin de garantir la qualité des données de mesure, il est recommandé de s'assurer que :

- le laboratoire en charge des analyses 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 (2009 ou plus récente). Les incertitudes devront être établies suivant la norme NF ISO 11352²².

En l'absence de tout autre référentiel, les caractéristiques de performance des méthodes d'analyse des sédiments pourront être établies selon le protocole élaboré par AQUAREF²³.

- le laboratoire en charge des analyses garantit la validité des méthodes utilisées dans le domaine d'application considéré, l'incertitude de mesure et la limite de quantification pour chaque paramètre ;
- le laboratoire en charge des analyses justifie dans un document synthétique les performances des méthodes proposées ; le laboratoire en charge des analyses précise sa politique quant à la correction des résultats par le rendement d'extraction et les blancs ;
- le laboratoire en charge des analyses tient à disposition du demandeur la justification des méthodes utilisées pour tout ou partie des résultats. Leur traçabilité documentaire devra donc être assurée par le laboratoire en charge des analyses ;

²⁰ 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

²¹ 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/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000031445237&dateTexte=&categorieLien=id>)

²² NF ISO 11352:2012 : Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité

²³ 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

- le laboratoire en charge des analyses signale au demandeur préalablement à la campagne d'analyse concernée toutes modifications des méthodes d'analyse ou de leurs performances, ou tout élément à l'appréciation du demandeur ;
- au moins une fois par campagne et si besoin par une procédure simplifiée, le laboratoire d'analyse s'engage à vérifier expérimentalement qu'il respecte toujours les performances analytiques déclarées en termes de limites de quantification, de niveaux d'incertitudes, de rendement d'extraction et de blancs de méthode (vérification sur échantillon naturel avec mise en œuvre de l'ensemble de la méthode d'analyse, vérification des rendements...). En cas de modifications de ces performances, le laboratoire en charge des analyses en avertira le demandeur.

Pour les substances pour lesquelles des comparaisons interlaboratoires ne sont pas disponibles, il est conseillé la mise en place et la réalisation, par le laboratoire en charge des analyses, de contrôles qualité internes, en parallèle de chaque campagne. Les résultats de ses contrôles seront tenus à disposition du demandeur.

7 Paramètres

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

7.1 Paramètres physico-chimiques

Pour assurer la qualité des données de mesure, les recommandations d'AQUAREF pour les paramètres suivants sont :

7.1.1 Eaux

ST-DCO [6396] :

Utiliser la norme ISO 15705 « Qualité de l'eau – Détermination de la demande chimique en oxygène des eaux usées (ST-DCO) – Méthode à petite échelle en tube fermé ». Cette méthode doit être appliquée sur toutes les stations et à chaque prise d'échantillon. Cette méthode permet d'accéder à des valeurs inférieures à 30 mg/l, rendant ainsi ce paramètre compatible avec les outils d'interprétation mis en œuvre au niveau national dans le cadre du programme de surveillance.

Phosphore total [1350] :

L'analyse du phosphore total devant être réalisée sur la fraction « Eau Brute » [code Sandre 23], il est nécessaire de disposer d'un échantillon distinct de celui destiné à l'analyse des métaux.

Un essai sur eau de surface naturelle montre que l'on récupère moins de 20 % du phosphore dans la phase dissoute²⁴. Les résultats obtenus sur eaux filtrées ne sont pas transposables au phosphore total. Le phosphore total ne peut pas être analysé en même temps que les métaux par ICP-AES ou ICP-MS, après filtration.

La minéralisation à l'eau régale permet d'analyser la quasi totalité du phosphore présent dans l'eau, qu'il soit dissous ou associé aux MES, quelle que soit la technique d'analyse mise en œuvre ensuite, ICP –AES ou spectrophotométrie. La limite supérieure de référence pour l'hydrobiologie, à savoir

²⁴ Arnaud PAPIN – influence des matières en suspension sur le dosage du phosphore dans l'eau naturelle – Rapport AQUAREF 2010 – 19p. <http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/influence-des-mes-sur-le-dosage-du-phosphore-dans-les-eaux>

0,01 mg/L, peut être obtenue par ICP-AES, ICP-MS ou par spectrophotométrie²⁵. Des limites de quantification compatibles avec les besoins de l'hydrobiologie, inférieures à 0,005 mg/L, ne peuvent être obtenues que par la méthode spectrophotométrique.

7.1.2 Sédiments

Ce guide se place dans un objectif de surveillance de la fraction « mobile » des sédiments. Les paramètres suivants doivent être déterminés sur du sédiment tamisé < 2 mm [code Sandre 32], broyé et séché.

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.

Paramètres destinés à la normalisation interne des résultats d'analyses sur sédiments : Aluminium [1370], Lithium [1364], Fer [1393] et Manganèse [1394] :

Pour comparer de façon spatiale et temporelle les données obtenues sur des sédiments aux caractéristiques contrastées (granulométrie), il convient de mesurer des paramètres globaux, relatifs à la matrice sédimentaire. On appelle métadonnées « paramètres de normalisation interne ». Afin de s'affranchir du biais lié aux caractéristiques globales du sédiment, la bancarisation de ces métadonnées est nécessaire pour permettre la normalisation et la comparaison des résultats sur les métaux.

Pour les sédiments de plans d'eau, les paramètres supplémentaires à mesurer sont :

Sur eau interstitielle : orthophosphates (PO₄³⁻) [1433], P_{tot} [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. Le filtrat 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.

Les recommandations faites pour la mesure du P_{tot} dans les eaux sont valables également dans le cas des eaux interstitielles.

Sur les sédiments : Azote organique [5932] et Phosphore total (P_{tot}) [5651]

7.2 Substances prioritaires, autres substances

Eu égard à la disparité de qualité des étalons analytiques et des solutions d'étalonnage (commerciallement disponibles ou réalisées à façon) notamment au niveau de l'identification des paramètres, de la pureté et de l'exactitude ; le laboratoire en charge des analyses doit veiller à obtenir les garanties suffisantes auprès de ses fournisseurs.

²⁵ NF EN ISO 6878 :2005 Dosage du phosphore — Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium

7.2.1 Les substances dans les eaux

Pour assurer la qualité des données de mesure, les recommandations d'AQUAREF pour les paramètres suivants sont :

Polluants organiques hydrophobes persistants :

Eu égard au caractère ubiquiste des HAP, PCBs, dioxines, PBDE et retardateurs de flamme bromés apparentés, un blanc de méthode doit être réalisé pour chaque série analytique. Une carte de contrôle des blancs de méthode devra être mise en place pour chaque polluant ainsi qu'une recherche des sources de pollution, le cas échéant. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode.

Alkylphénols :

Eu égard au caractère ubiquiste des alkylphénols, un blanc de méthode doit être réalisé pour chaque série analytique. Une carte de contrôle des blancs de méthode « alkylphénols » devra être mise en place ainsi qu'une recherche des sources de pollution, le cas échéant. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode. Une vigilance toute particulière est à porter à la sélection des étalons.²⁶

Phtalates :

Les résultats de la CIL « *Phtalates* »²⁷ organisée en 2008 par AQUAREF ont montré que la maîtrise des blancs était un paramètre critique. En conséquence, le laboratoire en charge des analyses, doit réaliser pour chaque série d'échantillons de phtalates un blanc de méthode. Une carte de contrôle des blancs « phtalates » devra être mise en place avec une recherche des sources de pollution lorsque la valeur maximale de 80 ng/l est dépassée²⁸. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode.

Chloroalcanes (ou SCCP) :

Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode de mesure permettant de quantifier individuellement chaque substance appartenant à cette famille. Les méthodes accessibles permettent la mesure d'un indice représentatif de la présence de cette famille dans l'environnement. Afin de préserver la comparabilité des données de surveillance à la fois sur le plan spatial et sur le plan temporel, la mesure des chloroalcanes dans les échantillons prélevés au titre des programmes de surveillance devra être réalisée selon la norme NF EN ISO 12010²⁹ pour le dosage dans les eaux, et la norme ISO 18635³⁰ pour le dosage dans les MES, à l'exclusion de toute autre méthode.

PFCs (dont PFOS [6561] et PFOA [5347]) :

Eu égard à la présence des composés perfluorés dans la composition des matériaux de nombreux équipements de laboratoire, un blanc de méthode est nécessaire pour chaque série analytique. Une carte de contrôle des blancs de méthode « PFCs » devra être mise en place ainsi qu'une recherche

²⁶ Claudine Chatellier, François Lestremou – Considérations sur certains aspects métrologiques liés à la mesure du 4-nonylphénol - État de l'art et perspectives – Rapport AQUAREF 2014 – 108p

²⁷ DRC-09-95687-06768B : Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau – Phtalates accessible sous http://www.ineris.fr/eil/documents/2008/R_09_06768B_phtalates_complet.pdf

²⁸ Valeur maximale imposée par la NF EN ISO 18856 (Décembre 2005) : Qualité de l'eau - Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse.

²⁹ ISO 12010 : Qualité de l'eau - Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte (SCCP) dans l'eau - Méthode par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) avec ionisation chimique négative (ICN)

³⁰ PR ISO/FDIS 18635 Qualité de l'eau - Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte dans les sédiments, boues d'épuration et matières en suspension (particules) -- Méthode par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) et ionisation chimique négative par capture d'électron (ECNI)

des sources de pollution, le cas échéant. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode.

OTC, dont TBT [2879] :

L'analyse des OTC présente des difficultés techniques reconnues : qualité des réactifs, décontamination de la verrerie. C'est pourquoi un blanc de méthode doit être réalisé pour chaque série d'analyses. Une carte de contrôle des blancs de méthode « OTC » devra être mise en place ainsi qu'une recherche des sources de pollution, le cas échéant. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode.

Le laboratoire en charge des analyses devra accorder une attention particulière aux solutions d'étalonnage (commerciales ou réalisées à façon), plus particulièrement sur les points suivants :

- l'expression des concentrations « certifiées » des différents composés, qui seraient exprimées en concentration moléculaire plutôt qu'en organo-cation, contrairement à ce qu'indique le certificat.
- la stabilité des composés en solution ^{31 32}

Cuivre [1392], Zinc [1383] :

Un blanc de méthode est à réaliser pour chaque série analytique. Une carte de contrôle des blancs de méthode devra être mise en place pour chaque substance, ainsi qu'une recherche des sources de pollution. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode.

7.2.2 Les substances dans les sédiments

Pour assurer la qualité des données de mesure, les recommandations d'AQUAREF pour les paramètres suivants sont :

Métaux et métalloïdes dans les sédiments :

Afin d'assurer la comparabilité des données de surveillance la minéralisation à mettre en œuvre pour l'analyse des métaux est la minéralisation à l'eau régale (1 HNO₃ : 3 HCl), en application stricte des méthodes normalisées³³, notamment :

- rapport solide sur liquide compris entre 0,08 et 0,12 g/ml d'eau régale
- chauffage à reflux 2h minimum.

Il est préférable d'utiliser une mise en solution par micro ondes.

Bancarisation des teneurs en aluminium, lithium, fer et manganèse dans les sédiments :

La bancarisation des teneurs en aluminium, lithium, fer et manganèse est nécessaire, pour permettre la comparaison des résultats sur les métaux.

³¹ S. Lardy-Fontan, B. Lalère, V. Le Diouron, M. Desenfant, E. Alasonati - Mise en œuvre d'outils pour renforcer la traçabilité métrologique des mesures et disposer de données comparables dans le cadre des programmes de surveillance des milieux aquatiques – Rapport AQUAREF 2013 – 51 p.

³² S. Lardy-Fontan, M. Desenfant V., B. Lepot, Le Diouron, B. Lalere, E. Alasonati, A. Rincel, P. Fiscaro – Outils pour le renforcement de la traçabilité métrologique dans les programmes de surveillance des milieux aquatiques. – Rapport AQUAREF 2014 – 72 p

³³ 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

Pesticides et HAP dans les sédiments :

Il n'existe actuellement pas de méthode normalisée pour l'analyse de ces substances dans les sédiments. C'est pourquoi, parmi les techniques disponibles, AQUAREF a testé l'applicabilité de la technique QuEChERS à l'analyse de ces substances. L'utilisation des QuEChERS est possible pour l'analyse de HAP³⁴, à l'exception du naphthalène, à la condition que le laboratoire ait validé sa méthode sur un sédiment de référence certifié dont il aura vérifié le certificat. Elle est également possible pour certains pesticides³⁵, avec la même condition.

Chloroalcanes (ou SCCP) :

Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode de mesure permettant de quantifier individuellement chaque substance appartenant à cette famille. Les méthodes accessibles permettent la mesure d'un indice représentatif de la présence de cette famille dans l'environnement. Afin de préserver la comparabilité des données de surveillance à la fois sur le plan spatial et sur le plan temporel, la mesure des chloroalcanes dans les échantillons prélevés au titre des programmes de surveillance doit être réalisée selon la norme ISO 18635³⁶ pour le dosage dans les sédiments, à l'exclusion de toute autre méthode.

7.3 Résultats analytiques

7.3.1 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 TBTCl=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 $\mu\text{g}_{\text{organocation}}/\text{l}$.

³⁴ J. Cabillic et C. Fallot – rapport d'étape sur l'Etude de faisabilité de l'extraction et/ou de la purification par QuEChERS pour l'analyse des HAP sur sédiments – Rapport AQUAREF 2015 – 20 p.

³⁵ Jérôme Beaumont, Simon Godin, Nicolas Riem, François Lestremou – Application de la méthodologie Quechers sur l'extraction des pesticides et des polybromodiphényléthers (PBDE) dans les sédiments -Évaluation préliminaire - Rapport AQUAREF 2012 – 69 p.

³⁶ PR ISO/FDIS 18635 Qualité de l'eau - Détermination des alcanes polychlorés- à chaîne courte dans les sédiments, boues d'épuration et matières en suspension (particules) - Méthode par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) et ionisation chimique négative par capture d'électron (ECNI)

7.3.2 Rendu des résultats pour les sédiments

Tous les résultats d'analyse des micropolluants organiques et inorganiques sont exprimés en µg/kg matière sèche (µg/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 en substances prioritaires ou autres substances par rapport à la teneur en matière sèche est la suivante :

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

Si l'unité d'expression des résultats d'analyse évolue de µg/kg à µg/kg MS, il en résultera une rupture dans les chroniques qui impose le recalcul de données antérieures.

Pour la comparaison (temporelle et/ou spatiale) des résultats, il est très important de bancariser le maximum d'information sur les mesures granulométriques (dont le profil granulométrique, si possible) et le COT.

7.3.3 Estimation des Incertitudes

Le logiciel MUKit³⁷ développé par le SYKE est un logiciel d'estimation des incertitudes en accord avec les prescriptions de la norme NF ISO 11352 (voir aussi³⁸). 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 disponible³⁹.

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.

7.3.4 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.

³⁷ http://www.syke.fi/en-us/Services/Calibration_services_and_contract_laboratory/MUKit_Measurement_Uncertainty_Kit

³⁸ 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

³⁹ J.Cabillic- G.Labarraque– Estimation des incertitudes selon la norme NF ISO 11352– Note d'application sur le logiciel Mukit, AQUAREF 2013 – 27 pages.

7.3.5 Analyses de confirmation

Le laboratoire en charge des analyses doit conserver le reliquat des échantillons, des extraits, des minéralisats dans les meilleures conditions pour assurer la stabilité des paramètres et notamment à l'état congelé, afin de pouvoir procéder, le cas échéant, à une analyse complémentaire.

Pour les métaux, les minéralisats acidifiés se conservent bien à température ambiante.

Les délais de conservation proposés par le laboratoire doivent être compatibles avec le délai d'acceptation des données par le demandeur.

8 Restitution

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 (commémoratif 11) ;
- le support ;
- la fraction analysée ;
- la date et heure de l'éventuelle filtration de l'échantillon (cas des métaux et métalloïdes, chlorophylle a - commémoratif 12) ;
- la date de mise en route du processus d'analyse (extraction, minéralisation) ;
- la méthode d'analyse ;
- référence à l'accréditation (commémoratif 18) ;
- les commentaires (indiquer les difficultés analytiques rencontrées, interférences, etc.)
- le résultat de l'analyse (en précisant s'il s'agit d'une donnée brute, d'une donnée corrigée du blanc de méthode, d'une donnée corrigée du rendement, d'une donnée reconstituée à partir de données sur plusieurs fractions,...)
- l'incertitude analytique sur le résultat (avec un facteur d'élargissement $k=2$) ;
- l'unité du résultat ;
- le code remarque ;
- la limite de quantification (exprimée dans la même unité que le résultat) ;
- toute réserve émise au sujet du résultat de l'analyse ;

- la mention « Analyse confirmée », le cas échéant ;
- le code du laboratoire ayant réalisé l'analyse (balise <Analyse/Laboratoire>), si l'analyse a été confiée à un sous-traitant. Conformément au référentiel SANDRE, le code remarque 0 sera réservé aux analyses qui ne seront pas réalisées. Pour les analyses en attente de résultats, la balise <Analyse> sera absente du fichier.

9 Démarche qualité

Le responsable de la bonne exécution des opérations s'assure que :

- **l'ensemble des intervenants respecte les préconisations du présent document.** Dans le cas d'une utilisation liée à une relation contractuelle entre un commanditaire 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).
- **le laboratoire en charge des analyses 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 en charge des analyses). L'accréditation par un organisme national d'accréditation répond à cette exigence.**

Si les substances entrent dans le champ de l'agrément, alors le laboratoire en charge des analyses doit s'assurer que ses éventuels sous-traitants disposent de cet agrément.

Dans le cas où, pour une substance donnée, le laboratoire en charge des analyses 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.

Le laboratoire en charge des analyses 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, cartes de contrôle, blancs de méthode et doubles analytiques,...).

Le laboratoire en charge des analyses rédige un plan d'assurance qualité (PAQ). Ce document précise notamment les moyens que l'organisme (ainsi que sous traitant et cotraitant) met à disposition pour assurer la réalisation des analyses dans les meilleures conditions. 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 PAQ 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 en charge des analyses.

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

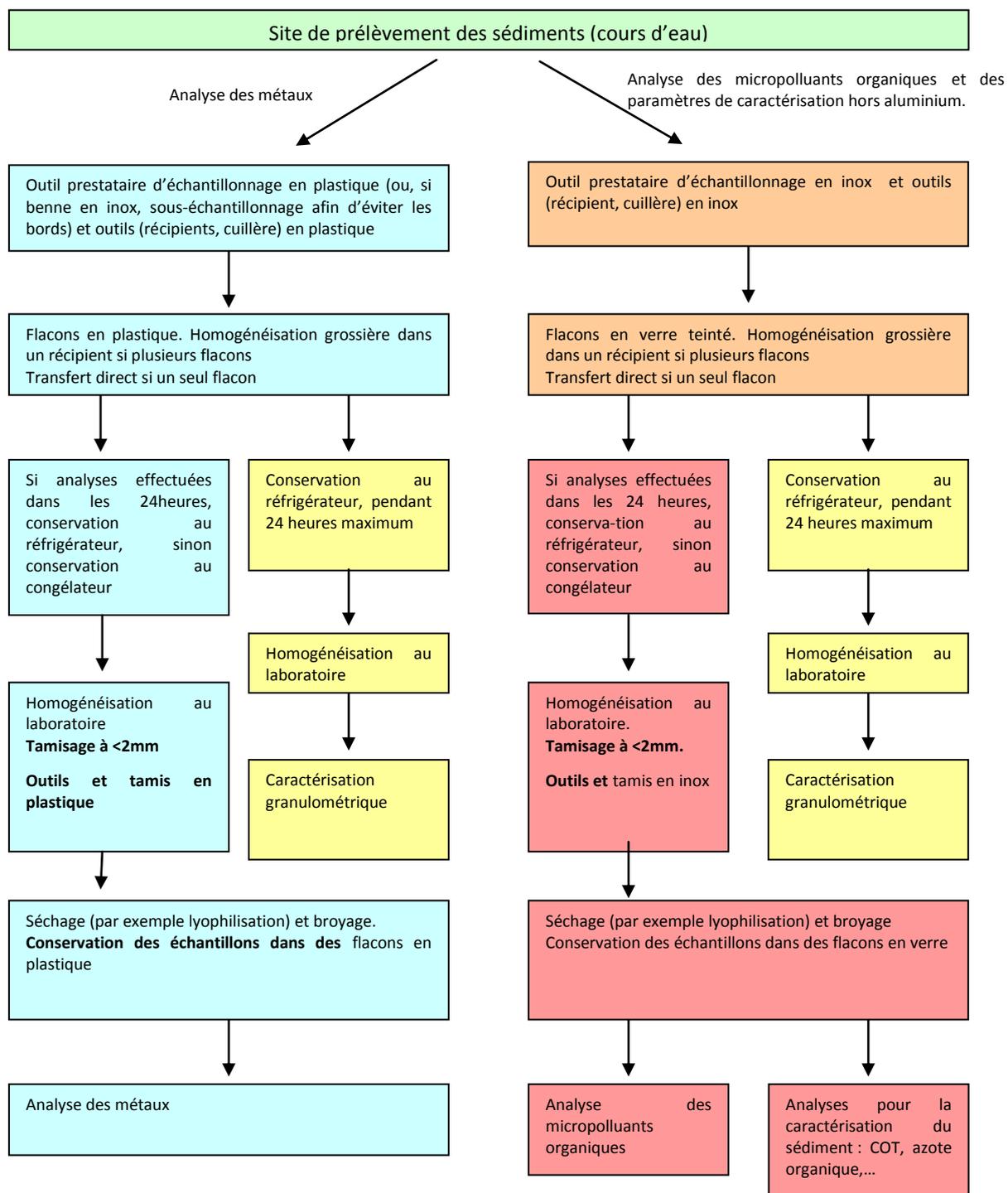
10 Liste des annexes

Annexe	Libellé
1	Schéma de suivi de l'échantillonnage des sédiments sur un même site et destinés à différentes analyses au laboratoire
2	Chromatogrammes typiques des substances étalons pour l'analyse des alkylphénols
3	Consignes de nettoyage du matériel de préparation des échantillons de sédiment

ANNEXE 1

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

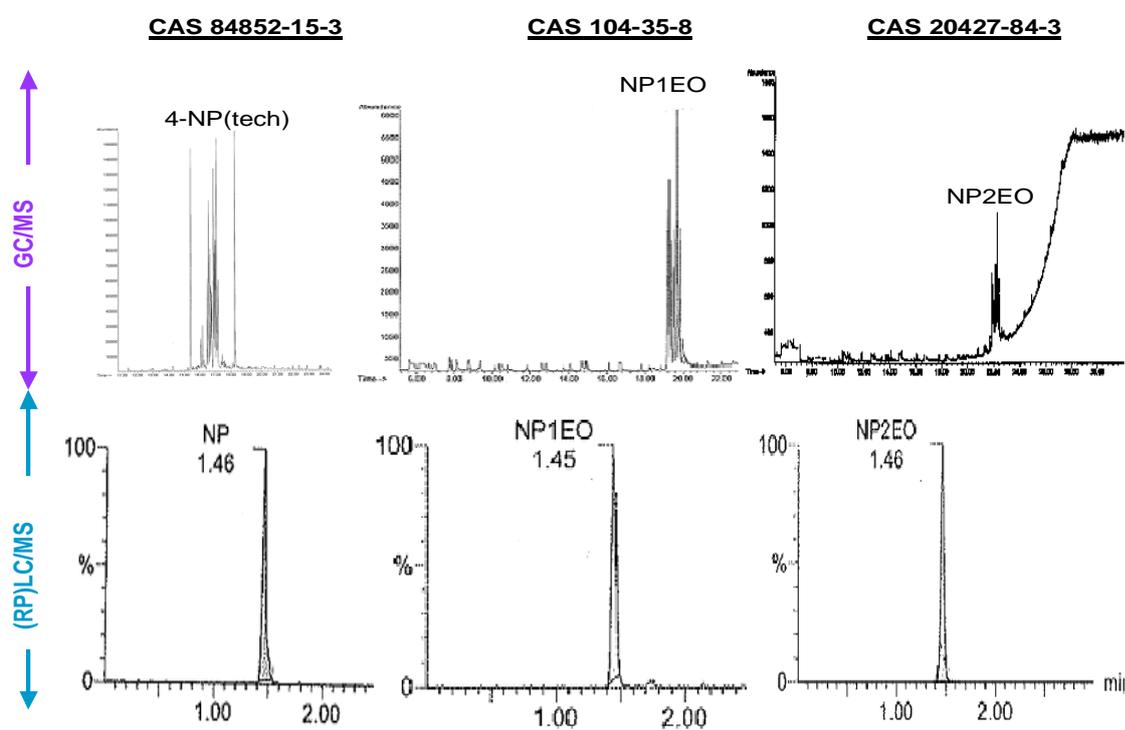
Cette annexe est donnée à titre d'exemple, dans le cas où le sédiment est prélevé dans un cours d'eau pour l'analyse des polluants organiques, des métaux et des paramètres de caractérisation du sédiment lors d'une unique sortie terrain.



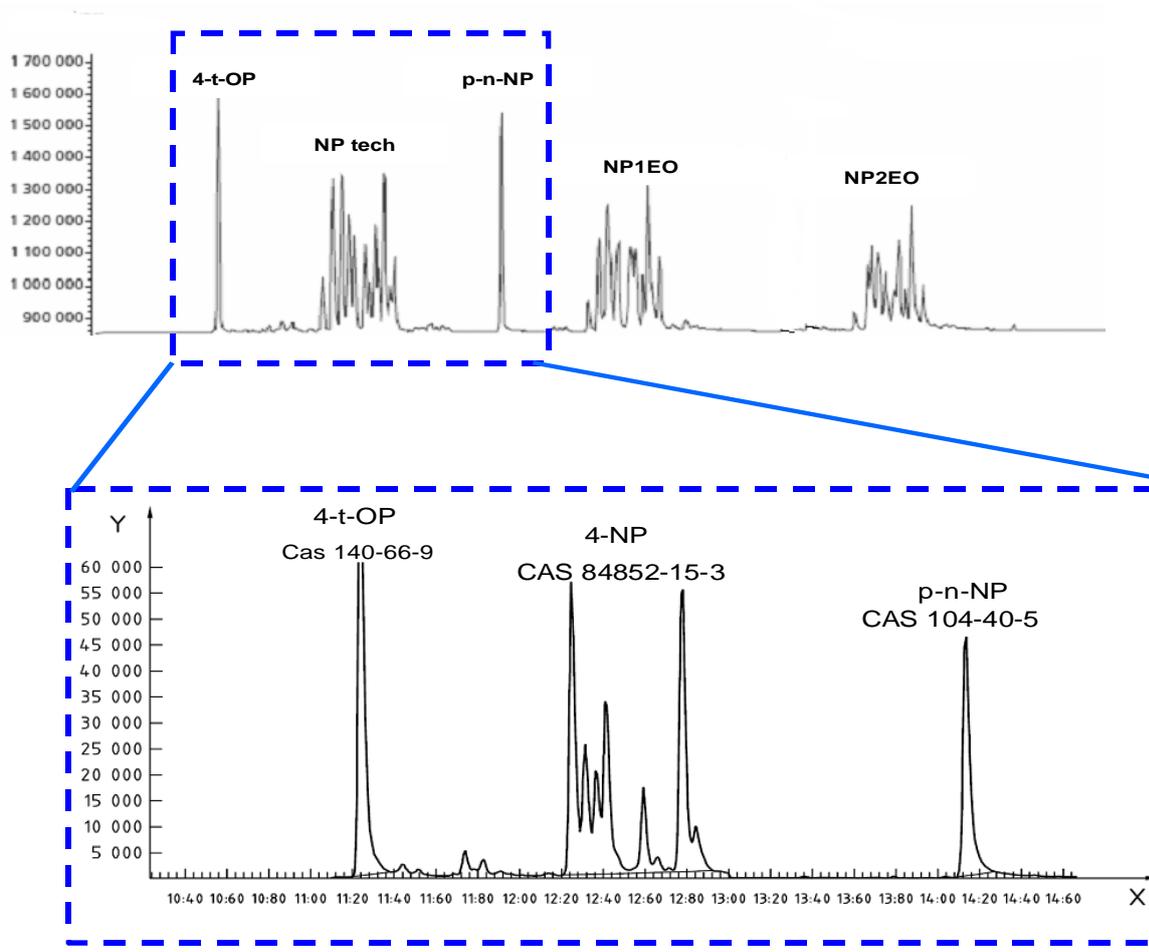
ANNEXE 2

Chromatogrammes typiques des nonylphénols à analyser

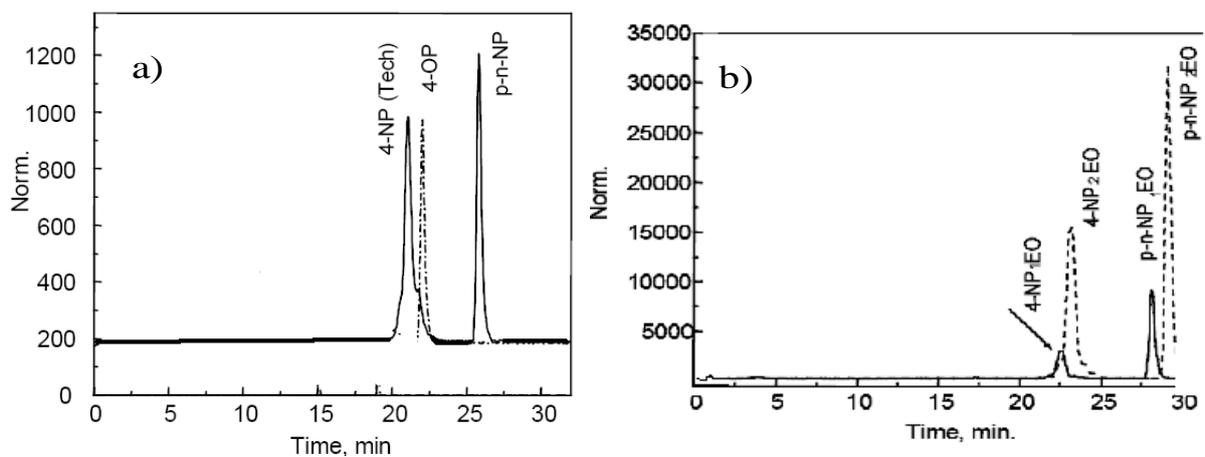
(pour plus d'information voir aussi le Mémo AQUAREF « Surveillance des alkylphénols et éthoxylats »)



Chromatogramme des solutions individuelles de composés nonylphénoliques d'intérêt en GC/MS et (RP)LC/MS



Chromatogrammes typiques d'un mélange de composés alkylphénoliques en GC-EI-MS



Chromatogrammes typiques d'un mélange de composés alkylphénoliques en (RP) LC-ESI-MS

a) Chromatogramme en (RP) LC-ESI-MS ionisation négative

b) Chromatogramme en (RP) LC-ESI-MS ionisation positive

ANNEXE 3

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

www.aquaref.fr

