GUIDE TECHNIQUE OPERATIONNEL

PRATIQUES D'ECHANTILLONNAGE ET DE CONDITIONNEMENT EN VUE DE LA RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS PRIORITAIRES ET EMERGENTS EN ASSAINISSEMENT COLLECTIF ET INDUSTRIEL

Action I-B-02 – Appui aux donneurs d'ordre, surveillance rejets

Coordination :

Franck EYMERY (Agence de l'eau Loire Bretagne)
et
Jean-Marc CHOUBERT (Irstea, centre de Lyon)

Avec la participation de :
B. Lepot, J. Gasperi, J. Lachenal, M. Coquery

Programme scientifique et technique
Année 2011

V.1.0. DECEMBRE 2011

Avec l'approbation de ONEMA Office national de l'eau et des milieux aquatiques

et le soutien de Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement

Contexte de programmation et de réalisation

Le présent document a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF et du partenariat ONEMA – Cemagref (Irstea), pour l'année 2011, au titre de l'action I-B-02 – Appui aux donneurs d'ordre, surveillance rejets, domaine Qualité de l'eau (cours d'eau, plans d'eau, masses d'eau de transition).

Un des objectifs de ce partenariat est d'améliorer la comparabilité des mesures pour les substances prioritaires et émergentes dans les matrices complexes (eaux usées brutes et traitées ; boues de station d'épuration). La réflexion a été engagée lors du séminaire organisé fin 2008 sous l'égide d'AQUAREF (pilotage Cemagref, collaboration avec INERIS) sur le thème des « Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement ».

A l'issue de ce séminaire, six groupes techniques nationaux ont été définis, complétés par la création de trois sous-groupes de transfert de l'information par la formation et l'organisation d'espace d'échanges (ex. journées techniques).

Ce document est le résultat des retours d'expériences et des travaux des six groupes de travail techniques. Il présente de manière opérationnelle et synthétique les informations techniques, les préalables et les exigences, relatives aux précautions nécessaires à prendre lors du prélèvement lorsque celui-ci a pour but de rechercher et quantifier des micropolluants.

Les auteurs

Franck Eymery
Agence de l'eau Loire Bretagne
franck.eymery@eau-loire-bretagne.fr

Jean-Marc Choubert
Irstea (Cemagref)
jean-marc.choubert@irstea.fr

En collaboration avec les membres du SGT 7 (Cf. page 5) et les animateurs des SGT 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 et 6.

Vérification du document :

Marina Coquery
Irstea (Cemagref)
marina.coquery@irstea.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, ONEMA-DAST, pierre-francois.staub@onema.fr.

Etablissement : Marina Coquery, Irstea (Cemagref) Lyon, marina.coquery@irstea.fr.

Référence du document : F. Eymery, J.-M. Choubert, B. Lepot, J. Gasperi, J. Lachenal, M. Coquery (2011). Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel, Première version. Irstea/Cemagref, 85 p.

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

AQUAREF

AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, est né de la nécessité de renforcer l'expertise française dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques à partir de la mise en réseau des compétences et des capacités de recherche des cinq établissements publics directement concernés : BRGM, Irstea (Cemagref), IFREMER, INERIS, LNE.

LES ORIENTATIONS STRATEGIQUES D'AQUAREF

AQUAREF existe depuis 2007 et a montré depuis sa création sa capacité technique et scientifique à répondre à des questions critiques pour la surveillance des milieux aquatiques tant en chimie qu'en hydrobiologie pour satisfaire aux besoins de surveillance générés par la DCE.

La direction de l'eau et de la biodiversité du Ministère chargé de l'écologie souhaite désormais inscrire AQUAREF dans le dispositif de surveillance de la qualité des milieux aquatiques en lui confiant des missions qui doivent répondre à 2 orientations stratégiques pour la mise en œuvre de la surveillance :

- Adéquation entre objectifs environnementaux et performances des méthodes allant de la maîtrise de leur pratique par les opérateurs de terrain jusqu'à leur exécution, d'abord pour la chimie, puis à terme pour l'hydrobiologie

- Prospective et stratégie d'anticipation pour identifier les risques émergents et développer les outils de la surveillance future

3 MISSIONS PRINCIPALES

Le plan stratégique élaboré par AQUAREF pour 2010-2012 précise le détail des actions stratégiques autour des 3 missions suivantes, pour une surveillance des milieux aquatiques harmonisée en France métropolitaine et dans les DOM :

- Elaborer des règles relatives aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse afin de fiabiliser la qualité des données de surveillance

- Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance

- Représenter la France dans les groupes d'experts techniques européens

Remerciements

Les auteurs remercient vivement les participants du groupe de travail SGT7 pour leurs précieuses contributions lors des discussions et de la rédaction :

Estelle BAURES	LERES-EHESP
Emmanuelle BOSSERT	APAVE
Luis CASTILLO	Veolia Environnement
Jean-Philippe CIRCAL	SGS
Marina COQUERY	Cemagref
Sandrine DA DALTO	CAE, Veolia Environnement
Michel FREMAUX	APAVE
Stéphane GARNAUD	ONEMA
Johnny GASPERI	LEESU - Faculté de Sciences et Technologie Université Paris Est
Alain HUYARD	Suez Environnement
Jacques LACHENAL	LNE
Bénédicte LEPOT	INERIS
Anne MORIN	INERIS – Directrice du programme AQUAREF
Jean-François PELLETIER	SOLVAY
Alain TERRASSON	Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse

Les auteurs remercient les animateurs des autres groupes (SGT) qui ont synthétisé les retours d'expérience, élaboré des essais expérimentaux, puis communiqué leurs rapports d'études et leurs conclusions :

Jean-Marc CHOUBERT	(Cemagref – SGT 2 et 3)
Marina COQUERY	(Cemagref – SGT 2, 3, 8 et 9)
Johnny GASPERI	(LEESU - Faculté de Sciences et Technologie Université Paris Est - SGT 6)
Jacques LACHENAL	(LNE – SGT 5)
Bénédicte LEPOT	(INERIS – SGT 1 et 4)

Sommaire

1. INTRODUCTION ET CONTEXTE 11

2. OBJECTIFS DU GUIDE TECHNIQUE 12

3. PRINCIPAUX TEXTES REGLEMENTAIRES 13

4. REFERENCES NORMATIVES 14

5. LEXIQUE 17

6. IMPORTANCE DE L'ETAPE D'ECHANTILLONNAGE 20

7. FORMATION ET SAVOIR FAIRE DES OPERATEURS DE TERRAIN 23

8. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE 24

9. PREPARATION DE L'OPERATION 25

9.1. La visite préliminaire 25

9.2. Critères de validité de l'opération d'échantillonnage 26

9.3. L'organisation de l'opération entre les différents intervenants 26

10. RAPPELS SUR LA SECURITE 27

10.1. Sécurité des personnes 27

10.2. Sécurité du matériel 28

11. RAPPEL SUR LA METROLOGIE ET LA DEBITMETRIE 29

12. LES SPECIFICITES DE LA CHAINE D'ECHANTILLONNAGE POUR LA RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS 30

12.1. L'échantillonnage 30

12.1.1. Précautions générales 30

12.1.2. Mode d'échantillonnage 30

12.1.3. Choix de l'échantillonneur : pompe péristaltique vs. pompe à vide 32

12.1.4. Contrainte de taille des échantillonneurs automatiques 33

12.1.5. Nature des matériaux et flaconnage des échantillonneurs automatiques 33

12.1.6. Préparation et nettoyage du matériel 34

12.1.6.1. Matériel à nettoyer 34

12.1.6.2. Procédures de nettoyage – généralités 35

12.1.6.3. Protocole de nettoyage d'un échantillonneur automatique, des tuyaux de pompage et du dispositif d'homogénéisation 35

12.2. Homogénéisation, distribution, partitionnement et conditionnement de l'échantillon moyen 38

12.2.1. Homogénéisation avant conditionnement 38

12.2.1.1. Personnel 38

12.2.1.2. Homogénéisation manuelle 38

12.2.1.3. Forme, nature et positionnement de la pâle d'agitation 38

12.2.1.4. Matériel et nature des matériaux du dispositif d'homogénéisation 40

12.2.1.5. Protocole de vérification du système d'homogénéisation (au laboratoire) 42

12.2.1.6. Conditions de réalisation sur le terrain (stations d'épuration, sites industriels) 43

12.2.1.7. Méthodologie d'homogénéisation 43

12.2.1.8. Méthodologie de distribution 44

12.2.1.9. Optimisation de l'homogénéisation 46

12.2.2. Flacons destinés aux laboratoires d'analyses 47

12.2.2.1. Type de flaconnage 47

12.2.2.2. Remplissage des flacons 48

12.2.2.3. Identification des flacons 48

12.2.3. Prétraitement des échantillons 48

12.3. Vérification et conservation 49
12.3.1. Vérification de la chaîne d'échantillonnage : Blanc d'échantillonneur 49
12.3.1.1. Protocole de réalisation d'un blanc de prélèvement 50
12.3.1.2. Traitement des données issues du blanc « échantillonneur » 51
12.3.2. Vérification des conditions environnementales : Blanc d'atmosphère 51
12.3.3. Délai de réception au laboratoire, conditions de transport et de conservation des échantillons 51
12.3.3.1. Du terrain au laboratoire 52
12.3.3.2. Au laboratoire 52

12.4. Représentativité de l'échantillonnage 53
12.4.1. Incertitudes liées aux échantillonneurs automatiques 53
12.4.2. Cas du prélèvement pour recherche des COHV 55
12.4.3. Cas des substances rejetées de façon ponctuelle 55
12.4.4. Cas des rejets par temps de pluie 55

12.5. Utilisation des systèmes d'échantillonnage à demeure sur les sites 56

12.6. Externalisation de l'échantillonnage : précautions et organisation spécifiques 57
12.6.1. Eléments indispensables 57
12.6.2. Critères de choix du prestataire extérieur 58

13. TRAITEMENT ET INTERPRETATION DES DONNEES PRODUITES 59

14. CONCLUSION 60

BIBLIOGRAPHIE 61

EN SAVOIR PLUS 63

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES 64

LISTE DES ANNEXES 65

GUIDE TECHNIQUE OPERATIONNEL :
PRATIQUES D'ECHANTILLONNAGE ET DE CONDITIONNEMENT EN VUE DE LA RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS PRIORITAIRES ET EMERGENTS EN ASSAINISSEMENT COLLECTIF ET INDUSTRIEL

PREMIERE VERSION

Franck EYMERY et Jean-Marc CHOUBERT (coordination)

Résumé

L'opération de prélèvement en rejets canalisés (assainissement collectif, rejets industriels), dans le cadre de recherche et quantification de micropolluants, est une étape qui nécessite des précautions particulières. Elle conditionne les résultats d'analyses et donc les conclusions de démarches techniques et scientifiques. Suite à un premier état des lieux fin 2008, des groupes de travail ont été créés pour proposer des protocoles adaptés, applicables sur le terrain, pour les différentes étapes d'une opération d'échantillonnage : l'homogénéisation mécanique, la nature et le nettoyage des matériaux spécifiques, les blancs de prélèvement, l'utilisation d'échantillonneurs automatiques déjà en place (ex. stations d'épuration, sites industriels).

Ce document détaille les recommandations opérationnelles relatives aux précautions nécessaires lors de l'échantillonnage quand il s'agit de rechercher les micropolluants. Ce document rappelle ou précise également certaines opérations corollaires ou de préparation à ce type de prélèvement, ainsi que les précautions de sécurité les plus importantes, en vue d'une application plus systématique sur le terrain.

Mots clés (thématique et géographique) :

Micropolluants prioritaires et émergents, rejets canalisés, eaux usées brutes et traitées, échantillonnage, blanc de prélèvement, procédure de nettoyage, homogénéisation de l'échantillon, recommandations, guide technique.

OPERATIONAL AND TECHNICAL GUIDE:
SAMPLING AND SAMPLE PRETREATMENT FOR THE ANALYSES OF PRIORITY AND EMERGING MICROPOLLUANTS IN SEWAGES TREATMENT PLANTS

FIRST VERSION

Franck EYMERY and Jean-Marc CHOUBERT (coordination)

Abstract

Wastewater sampling (domestic wastewater treatment plant, industrial wastewaters) for the analyses and quantification of micropolluants is a crucial step which requires specific precautions. It conditions the quality of analytical results, thus the conclusion of technical and scientific programs in this field. Following a first survey performed at the end of 2008, several working groups were created to propose specific protocols, applicable to the field for the different sampling steps: mechanical homogenisation, the nature and cleaning of specific sampling materials and tools, sampling blanks, using automatic samplers already on site (e.g., domestic and industrial wastewater treatment plants).

This document details the operational recommendations relative to the necessary precautions for sampling for the analyses of micropollutants. It also states and details the main sampling operations.

Key words:

Priority and emerging micropolluants, wastewater influent and effluent, sampling, sampling blank, cleaning protocol, sampling homogenization, recommendations, technical guide.

A propos du présent document

Le présent document est une version provisoire du guide. Il est communiqué dans sa version partielle afin de donner des premières recommandations aux commanditaires et opérateurs impliqués dans des démarches de recherche de micropolluants. De fait, certaines parties ne sont pas encore développées dans leur intégralité.

Domaine de validité du présent guide technique

Les recommandations techniques décrites dans ce guide sont valables pour la grande majorité des effluents rencontrés en assainissement collectif ou industriel. Cependant pour certains sites, points de prélèvement ou effluents, les méthodes employées doivent déroger aux recommandations exposées pour des raisons techniques ou de nature d'effluents [1]. Les méthodes mises en œuvre devront alors veiller à être au plus proche des recommandations du guide et dans tous les cas respecter leurs objectifs, notamment :

- Assurer la représentativité de l'échantillonnage,
- Préserver l'intégrité de l'échantillon et éviter les contaminations,
- Assurer la fiabilité de l'opération et réduire les aléas,
- Assurer la comparabilité des résultats dans le temps et l'espace,
- Diminuer au maximum les erreurs et les incertitudes.

[1] Effluents présentant une température élevée, effluents corrosifs d'une manière générale ou pour certains matériaux en particuliers, effluents présentant des flottants (graisses et hydrocarbures par exemple), prélèvements en zone ATEX, etc.

1. INTRODUCTION ET CONTEXTE

Depuis l'adoption de la directive cadre sur l'eau (DCE, 2000) plusieurs actions et projets s'attachent à la mesure de substances chimiques prioritaires ou émergentes présentes en très faible concentration (micropolluants) dans les matrices environnementales de nature complexe : notamment les eaux usées brutes et traitées, et les boues.

Une première campagne de recherche de substances dangereuses dans les rejets s'est déroulée à partir de 2002 auprès d'industriels volontaires (RSDE1). Cette opération a été la première de grande ampleur ayant pour objectif de détecter et quantifier les sources ponctuelles (notion spatiale) d'émissions de substances dangereuses.

Cependant, lors des opérations d'échantillonnage, les modes opératoires de même que les pratiques se sont révélés hétérogènes entre les différents intervenants. Or pour que des résultats soient comparables et valorisables il est préférable qu'ils aient été obtenus selon les mêmes modes opératoires. Les détails communiqués lors des réponses aux appels d'offres, ainsi que la traçabilité de la réalisation effective des opérations, étaient de plus relativement limités.

En novembre 2008, un séminaire a été organisé par AQUAREF pour faire l'état des lieux des pratiques employées par les différents acteurs impliqués dans des démarches de recherche de micropolluants. Il a permis de valoriser le retour d'expérience de la première campagne RSDE, et d'examiner les protocoles mis en place dans quelques programmes de recherche appliquée.

Ce séminaire a mis en évidence la grande variabilité des pratiques mises en œuvre lors de l'échantillonnage et du conditionnement des matrices environnementales en vue de la recherche des micropolluants en assainissement (Choubert et Coquery, 2009). AQUAREF a donc décidé de créer des groupes de travail sur chacune des problématiques qui faisaient encore débat afin d'émettre des recommandations sur la base d'éléments tangibles et scientifiques.

Six thématiques ont été retenues et ont fait l'objet de travaux au sein de 6 groupes de travail (Cf. annexe 1) :

- L'homogénéisation de l'échantillon prélevé lors du conditionnement ;
- Les blancs de prélèvement et les procédures de vérification (cas échantillonneur apporté ou échantillonneur présent sur site) ;
- Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage du matériel de prélèvement. Compromis si recherche de plusieurs familles ;
- La conservation des échantillons avant analyse ;
- Les incertitudes liées aux échantillonneurs automatiques : (volume prise d'essais, type de pompage, diamètre tuyaux, présence crépine, …) ;
- La faisabilité des prétraitements (filtration, extraction éventuelle) des échantillons sur site.

Les recommandations décrites dans ce guide proviennent des retours d'expérience et des conclusions des travaux de ces groupes.

Il existe un guide de prélèvement concernant le prélèvement des eaux usées qui a été établi par l'AFNOR (FD T90-523-2, février 2008). Ce guide est un appui pour les donneurs d'ordre et les organismes réalisant les prélèvements car il préconise les recommandations à suivre pour effectuer un prélèvement de "qualité" (traçabilité, mesures in-situ, conditionnement, transport, mesure de débit). Cependant, ce document est valable principalement pour les mesures de macropolluants et il ne décrit pas certaines opérations nécessaires à la réalisation de prélèvements en vue de la recherche et la quantification de micropolluants dans les eaux usées.

Le présent guide technique a donc pour ambition de répondre à certaines problématiques techniques qui ne font pas encore l'objet de pratiques consensuelles appliquées par tous les acteurs impliqués dans la recherche et la quantification des micropolluants.

2. OBJECTIFS DU GUIDE TECHNIQUE

L'objectif de ce guide est de donner des recommandations, basées sur des résultats et retours d'expériences, applicables dans le cadre d'opérations d'échantillonnage ayant pour finalité la recherche et la quantification de micropolluants. Les normes actuelles décrivent les bonnes pratiques pour les prélèvements en vue d'analyses des paramètres courants (macropolluants), mais ne sont pas suffisantes pour les opérations qui ont pour but la recherche et la quantification des micropolluants. Ce guide décrit les bonnes pratiques et les compromis en la matière, en complément de ceux décrits dans les normes et guides déjà existants. Il ne se substitue pas à ces derniers, mais en précise les détails techniques manquants et répond à certaines lacunes, par exemple lorsque qu'un compromis est nécessaire.

Ce guide vise également à fournir des éléments pour aider les établissements publics, collectivités, industriels et autres donneurs d'ordre à établir des demandes précises et des protocoles spécifiques (i.e., cahier des charges) et à juger des réponses proposées lors des appels d'offres dans le domaine des prélèvements en assainissement collectif et industriel. La difficulté réside dans le choix de ces « **bonnes pratiques** » et nécessite d'élaborer des critères qui permettent, par exemple, d'éviter les réponses de prestataires qui minimisent les coûts au détriment de la qualité de l'échantillonnage, et à fortiori celle des résultats analytiques, et qui ne permettent pas de répondre aux objectifs fixés.

Ce guide détaille également des recommandations destinées aux opérateurs et prestataires de terrain. Les recommandations décrites peuvent être assimilées aux bonnes pratiques dans le domaine.

Ce guide informe sur :

- les compromis lors de la recherche de substances pour lesquelles il existe des recommandations contradictoires ;

- les précautions et les recommandations spécifiques à suivre pour le choix de la nature des matériels d'échantillonnage et les protocoles de lavage de ces matériels lors de la recherche des micropolluants. (Des éléments sont préconisés dans la norme ISO 5667-3 et les normes analytiques des molécules relatives aux flacons fournis par les laboratoires) ;

- un protocole pour l'homogénéisation mécanique de l'échantillon avant et pendant la distribution dans les flacons destinés à l'analyse ;

- la méthode la plus adaptée de distribution dans les flacons destinés à l'analyse ;

- la méthode et la fréquence de mise en œuvre d'une procédure de vérification de la chaîne d'échantillonnage/conditionnement (blancs de prélèvement) ;

- les éléments indispensables à faire apparaître dans les appels d'offre et leurs réponses, puis à vérifier par les donneurs d'ordre pour s'assurer de la qualité de la prestation.

Pour les programmes de mesure RSDE2 et STEU, le respect de précautions spécifiques à la chaîne de mesure/échantillonnage en amont de l'analyse est indispensable afin d'assurer la qualité des données produites, par exemple : nature et conditionnement du matériel d'échantillonnage, prétraitement *in situ* des échantillons, blancs de prélèvement, acheminement des échantillons, conservation... Dans ce guide, des compromis sont proposés pour satisfaire aux objectifs des actions tout en respectant les contraintes de temps, de faisabilité et de coût.

En outre, certains aspects ne font pas l'objet de normes mais relèvent du savoir faire et de la conception globale de l'opération. Ils sont tout aussi importants que la stricte opération technique d'échantillonnage. Ces aspects sont à examiner bien en amont de chaque campagne de mesure :

- La conception des campagnes et la stratégie d'échantillonnage à mettre en œuvre pour réaliser un échantillonnage le plus représentatif de l'activité ou le plus en adéquation avec la problématique posée ;

- la marche à suivre pour établir le protocole d'une campagne d'échantillonnage.

3. PRINCIPAUX TEXTES REGLEMENTAIRES

Réglementation européenne

Communauté européenne (2008). Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. JO L 348 du 24.12.2008, 84-97.

Communauté européenne (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Journal officiel n° L 327 du 22/12/2000, 1-73.

Réglementation nationale

Collectivités

Arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO5.

Circulaire du 29 septembre 2010, du ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer, en charge des technologies vertes et des négociations sur le climat, relative à « la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées » (« STEU »).

Industrie

Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

Arrêté du 21 décembre 2007 relatif aux modalités d'établissement des redevances pour pollution de l'eau et pour modernisation des réseaux de collecte.

Circulaire du 05 janvier 2009, du ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du Territoire, relative à la « Mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation ». (« RSDE2 »)

Circulaire du 23 mars 2010, du ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer.

4. REFERENCES NORMATIVES

L'objectif de ce guide n'est pas de se substituer aux normes et documents de référence déjà existants dans des domaines proches ou complémentaires. Il est donc conseillé, voire indispensable, de se reporter aux documents normatifs listés ci-dessous (liste non exhaustive).

Références normatives prélèvements, échantillonnage et conservation

NF EN ISO 5667-1 : Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 1 : Lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage.

Guide technique de l'AFNOR F DT 90-523-2 : « Qualité de l'eau. Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement ; Partie 2 : Prélèvement d'eau résiduaire »

ISO 5667-10, Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 10 : Guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires.

Norme NF EN ISO 5667-3, (Projet de révision NF EN ISO 5667-3) Indice de classement : T 90-513 : « Qualité de l'eau Échantillonnage ; Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau ».

Références normatives mesures de débit

Tableau I : Liste des normes les plus utilisées pour les mesures de débit en canal ouvert, à la date de publication du guide

Référence	Date de parution	Libellé de la norme	Domaine d'application
ISO 1100-2 ISO 1100-2/AC1	1998 2000	Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts -- Partie 2: Détermination de la relation hauteur-débit Rectificatif technique à la norme ISO 1100-2 de mai 1998	La présente norme décrit les opérations pour la mesure de débit de liquides dans les canaux découverts. Elle traite de l'influence de la relation hauteur-débit sur cette mesure.
ISO 5168	2005	Mesure de débit des fluides -- Procédures pour le calcul de **l'incertitude**	Cette norme décrit les principes généraux et les procédures pour le calcul des incertitudes sur la mesure de débits de fluides. Une procédure, étape par étape, est donnée pour le calcul de l'incertitude.
ISO 1438-1	1980	Mesure de débit de l'eau dans les canaux découverts au moyen **de déversoirs et de canaux Venturi** -- Partie 1: **Déversoirs en mince paroi**	La présente norme décrit les méthodes spécifiques à la mesure de débit d'eau dans les canaux découverts au moyen de déversoirs et de canaux venturi (déversoirs en mince paroi). Les coefficients de débits recommandés sont applicables à l'eau seulement dans la gamme des températures de 5 à 30°C.
NF ISO 3846	1990	Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts au moyen de déversoirs et de canaux-jaugeurs -- **Déversoirs rectangulaires à seuil épais**	La présente Norme décrit le mode d'emploi pour la mesure de débit d'eau clair au moyen de déversoirs rectangulaires à seuil épais, dans les chenaux et dans des conditions d'écoulement libre.
ISO 3847	1977	Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts au moyen de déversoirs et de canaux jaugeurs -- Méthode d'évaluation du débit par détermination de la	La présente norme décrit une méthode pour mesurer les débits d'eau dans les canaux découverts au moyen de déversoirs à profil rectangulaire ou prismatique et de canaux jaugeurs. Elle utilise la méthode d'évaluation du débit par détermination de la profondeur en bout des chenaux rectangulaires à déversement dénoyé.

Référence	Date de parution	Libellé de la norme	Domaine d'application
		profondeur en bout des chenaux rectangulaires à déversement dénoyé	
NF ISO 4359	1986	Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts -- Canaux jaugeurs à col rectangulaire, à col trapézoïdal et à col en U	Cette norme concerne la mesure de débit dans les rivières et canaux artificiels à régime permanent ou à variation lente, au moyen de certains types de canaux jaugeurs à ressaut. Un grand nombre de canaux jaugeurs a été mis au point, mais elle ne considère que ceux qui jouissent d'une reconnaissance unanime s'appuyant sur des travaux de recherche adéquats et des essais in situ, et n'ont par conséquent pas besoin d'être étalonnés sur place. Trois types de canaux jaugeurs couvrant une grande gamme d'utilisations sont recommandés: a) les canaux jaugeurs à col rectangulaire ; b) les canaux jaugeurs à col trapézoïdal ; c) les canaux jaugeurs à col en U, c'est-à-dire à fond arrondi . Les conditions d'écoulement considérées ne dépendent que de la hauteur de charge amont ; il faut donc qu'il existe un écoulement tranquille (régime fluvial) en amont du canal jaugeur.
NF ISO 4360	1986	Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts au moyen de déversoirs et de canaux jaugeurs -- Déversoirs à profil triangulaire	La présente Norme décrit des méthodes de mesure du débit d'eau en régime permanent dans les canaux découverts au moyen de déversoirs à profil triangulaire. Les conditions d'écoulement considérées ici sont limitées aux régimes de type permanent qui ne dépendent que de la hauteur de charge en amont et aux écoulements noyés qui dépendent à la fois des niveaux amont et aval.
NF ISO 4377	1990	Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts -- Déversoirs en V ouvert	La présente norme décrit les méthodes pour la mesure de débit dans les rivières et de chenaux artificiels à régime permanent ou à variation lente, à l'aide de déversoir en V ouvert. Ce type de déversoir convient à des débits modulaires (dénoyés) et à des débits noyés.
NF X10-311	1983	Mesure de débit de l'eau dans les canaux découverts au moyen de déversoirs en mince paroi	La présente norme décrit les mesures de débit de l'eau dans les canaux découverts ou moyen de déversoirs rectangulaires et triangulaires en mince paroi. Elle concerne les écoulements permanents à déversements libres ou complètement aérés. Les coefficients de débits ne sont utilisables que pour des eaux ayant une température entre 5 et 30℃.

Tableau II : Liste des normes les plus utilisées pour les mesures de débit en conduite fermée, à la date de publication du guide.

Référence	Date de parution	Libellé de la norme	Domaine d'application
NF EN ISO 6817	1995	Mesure de débit d'un fluide conducteur dans les conduites fermées -- Méthode par **débitmètres électromagnétiques**	La présente Norme décrit les principes fondamentaux de conception des débitmètres électromagnétiques mesurant le débit d'un liquide conducteur dans une conduite fermée remplie. Elle traite de leur installation, de leur fonctionnement, de leur performance et de leur étalonnage. Elle ne spécifie aucune règle de sécurité pour l'emploi des débitmètres dans les conditions environnementales dangereuses et ne s'applique pas à la mesure des boues perméables magnétiquement ni aux usages médicaux. Elle traite des débitmètres en version courant alternatif et courant continu pulsé.
NF EN 29104	1993	Mesure de débit des fluides dans les conduites fermées - Méthodes d'évaluation de la **performance des débitmètres électromagnétiques** utilisés pour les liquides	La présente norme internationale décrit des méthodes d'essai pour évaluer la performance des débitmètres électromagnétiques utilisés pour les liquides dans les conduites fermées. Elle traite de leur installation, de leur fonctionnement, de leur performance et de leur étalonnage.

5. LEXIQUE

Avertissement :

Certains des termes proviennent de définitions normalisées disponibles dans les documents de l'AFNOR, d'autres termes ont été définis par les groupes de travail.

Biofilm : Couche "gélatineuse" de produits de synthèse bactérienne qui recouvre la surface interne des éléments en contact avec un liquide (tuyaux, pompes, bols, flacons,…) et sert de milieu protecteur et nutritifs pour les microorganismes.

Boues : Matières solides accumulées, après leur séparation, par des procédés naturels ou artificiels, des divers types d'eau qui les contiennent. Boues issues de procédés d'épuration.

Cahier des charges : Document annexé à un contrat ou un marché, qui énonce l'ensemble des conditions et obligations liées à l'exécution de prestations ou de travaux.

Conservation : Voir « Stabilisation de l'échantillon ».

Contaminer : Modifier la composition d'un échantillon.

Eau brute : Eau qui n'a subi aucun traitement de quelque sorte que ce soit, ou eau qui entre dans une station afin d'y subir un traitement ou un traitement supplémentaire.

Eau usée brute ou eau résiduaire brute : Eau usée non traitée.

Eau usée épurée ou eau résiduaire épurée : Eau usée ayant subi une épuration partielle ou totale destinée à minéraliser les substances organiques ou autres qu'elles contiennent.

Echantillon : Partie, idéalement représentative, prélevée dans une masse d'eau définie, de façon intermittente ou continue, afin d'en examiner diverses caractéristiques définies.

Echantillon brut : échantillon n'ayant pas subi de traitement analytique (filtration, acidification…)

Echantillon moyen : mélange (de façon intermittente ou continue) en proportions adéquates d'au moins deux échantillons ou parties d'échantillons et duquel peut être obtenue en valeur moyenne de la caractéristique désirée

Echantillonnage : Action qui consiste à prélever une partie, considérée comme représentative, d'une masse d'eau en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

Echantillonnage automatique : Procédé selon lequel les échantillons sont prélevés de façon intermittente ou continue, indépendamment de l'intervention humaine et dans le cadre d'un programme préétabli.

Echantillonnage à fréquence proportionnelle : Technique d'obtention d'un échantillon dans un flux d'eau selon laquelle la fréquence de prélèvement (dans le cas d'un échantillonnage intermittent), ou le débit de l'échantillon (dans le cas d'échantillonnage en continu), est directement proportionnel au débit de l'eau échantillonnée.

Echantillonneur : Appareillage utilisé pour prélever un échantillon d'eau, de façon intermittente ou continue, en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

Effluent : Eau ou eau résiduaire provenant d'une enceinte fermée, telle qu'une station de traitement, un complexe industriel ou un étang d'épuration.

EPI : Eléments de protection individuelle.

Exactitude : Etroitesse de l'accord entre un résultat d'essai et une valeur de référence acceptée.

Incertitude de mesure : Paramètre associé au résultat de mesure, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourrait être raisonnablement attribuée à la quantité mesurée.

Limite de détection (selon la norme NF T 90-210) : plus petite quantité ou concentration d'un analyte dans l'échantillon d'essai qui peut être distinguée de manière fiable du zéro [ISO/TR 13530].

Limite de quantification ou Limite de détermination (selon la norme NF T 90-210) : Plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une incertitude définie (note : dans le cadre de cette norme, une valeur maximale d'incertitude de 60% est exigée pour un niveau de confiance de 95%).

Matières en suspension : Matières retenues par filtration ou centrifugation dans des conditions définies.

Paramètre : Propriété de l'eau utilisée pour la caractériser.

Phase dissoute : Phase aqueuse (seuil de coupure généralement admis à 0,45 µm ou 0,7 µm)

Phase particulaire : particules contenues dans l'échantillon (seuil de coupure généralement admis à 0,45 µm ou 0,7 µm).

Phase totale : phase dissoute et particulaire.

Point d'échantillonnage : Position précise dans une zone d'échantillonnage où sont prélevés les échantillons.

Prélèvement : action qui consiste à extraire un certain volume d'une masse d'eau.

Répartition dissous – particulaire : distribution d'un polluant entre la phase dissoute et particulaire.

Répétabilité : Fidélité dans des conditions de répétabilité. Etroitesse d'accord entre des résultats indépendants obtenus sous des conditions stipulées.

Répétabilité qualitative : Etroitesse de l'accord entre les résultats successifs obtenus avec la même méthode sur un matériau identique soumis à l'essai dans les mêmes conditions (même opérateur, même appareil, même laboratoire et court intervalle de temps).

Répétabilité quantitative : Valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité spécifiée, la valeur absolue de la différence entre deux résultats individuels obtenus dans les mêmes conditions (même opérateur, même appareil, même laboratoire et court intervalle de temps).

Reproductibilité : Fidélité dans des conditions de reproductibilité. Fidélité des résultats d'une même opération ou expérimentation répétée à des moments, en des lieux ou avec des opérateurs différents.

Reproductibilité qualitative : Etroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus avec la même méthode sur un matériau identique soumis à l'essai, mais dans des conditions différentes (opérateurs différents, appareils différents, laboratoires différents et/ou époques différentes).

Reproductibilité quantitative : Valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité spécifiée, la valeur absolue de la différence entre deux résultats individuels obtenus sur des

matériaux identiques par des opérateurs différents, dans des laboratoires différents et/ou époques différentes, avec la même méthode.

Spéciation chimique : La spéciation chimique d'un élément est généralement définie comme la distinction entre les différentes formes de cet élément dans un environnement donné. On peut citer par exemple la spéciation entre phase dissoute et particulaire, celle entre les phases organique ou inorganique, ou encore celle entre les éléments libres et complexés.

Stabilisation de l'échantillon (ou « conservation ») : Procédé destiné, par l'ajout de produits chimiques ou par modification des conditions physiques ou par les deux à la fois, à minimiser les modifications éventuelles des caractéristiques à déterminer pendant la période qui sépare le moment du prélèvement de l'échantillon de celui de l'analyse.

6. IMPORTANCE DE L'ETAPE D'ECHANTILLONNAGE

Dans une démarche de recherche de polluants et de quantification de flux, deux étapes principales se succèdent : l'étape de prélèvement et l'étape d'analyse, le tout formant une chaîne de mesure. Des progrès significatifs ont été réalisés ces dernières années sur l'étape d'analyse grâce aux améliorations techniques, ainsi que sous l'influence des contraintes croissantes liées aux textes réglementaires et aux donneurs d'ordre.

La marge de progrès dans le domaine analytique se réduit continuellement, pourtant c'est sur ce domaine que les efforts sont encore principalement concentrés, alors que le rapport gain / investissement est de plus en plus faible.

Or, le prélèvement est primordial puisqu'il est l'étape amont qui conditionne toute la chaîne de mesure et donc la représentativité des résultats obtenus *in fine*. Dans une telle chaîne, la qualité et la précision des résultats obtenus à la fin ne peuvent être supérieures à celles de l'étape la moins bien maîtrisée. Par conséquent, dans le cas d'une démarche de quantification des flux de micropolluants, la fiabilité et la précision des résultats de concentration et de flux dépendent tout autant de la maîtrise et de la représentativité de l'échantillonnage, de la mesure de débit et de la partie analytique.

Contrairement à l'étape d'analyse pour laquelle on peut assez facilement comparer des valeurs (mêmes protocoles normalisés, essais sur même échantillon synthétique, mêmes conditions environnementales maîtrisées…) et donc imposer une obligation de résultat, l'étape de prélèvement, spécifique à chacune des situations rencontrées sur le terrain, ne s'y prête pas et doit à défaut imposer une obligation de moyen. Cette spécificité justifie que les protocoles et méthodes reconnus doivent être suivis de manière systématique et rigoureuse. Il est également indispensable que les personnes en charge de ces opérations soient qualifiées et expérimentées.

La rigueur et les précautions nécessaires lors de l'opération d'échantillonnage, en raison des concentrations des éléments recherchés dans le cas des micropolluants (µg/l et ng/l) et des risques de contamination élevés, rapprochent plus les bonnes pratiques de cette opération à celles appliquées en microbiologie qu'à celles communément mises en œuvre lors d'une opération de quantification de macropolluants (mg/l).

La mauvaise maîtrise de l'échantillonnage peut engendrer des résultats de mesure non fiables, biaisés, erronés, non représentatifs, ou non comparables. Ils peuvent alors mener à des conclusions inexactes, des actions inutiles et engendrer des coûts non justifiés.

L'échantillonnage est le seul lien entre la réalité des évènements qui se déroulent sur le terrain et l'image, puis l'interprétation que l'on peut en avoir. Cette étape est donc d'une importance primordiale pour la compréhension des phénomènes que l'on veut mettre en évidence au travers d'une démarche de quantification des polluants.

Pour ces raisons, il est recommandé que l'entrepreneur principal dans le cadre d'une démarche de recherche et de quantification de micropolluants soit l'organisme de prélèvement. Dans tous les cas, le donneur d'ordre devra avoir un interlocuteur unique qui sera responsable de l'ensemble de l'opération. L'entrepreneur principal est le seul interlocuteur et le seul responsable envers le client. Le client ne doit pas avoir à régler en direct des problèmes avec les sous-traitants choisis par l'entrepreneur principal, c'est à ce dernier qu'incombe la responsabilité de l'ensemble de l'opération.

On ne peut pas parler de qualité sans parler de coût. En effet, une prestation de qualité a un coût normalement répercuté sur le client. Il faut donc porter une attention particulière aux propositions financières faites car on ne peut pas prétendre réaliser une prestation de qualité si son coût n'est pas répercuté sur le prix. Les propositions financières doivent être détaillées et si le prix d'une prestation d'échantillonnage parait faible, le client potentiel doit alors se poser des questions sur le respect des recommandations et l'application effective des bonnes pratiques.

Enfin, on distingue le terme « prélèvement » de celui « d'échantillonnage » car la notion de représentativité n'est présente que dans ce dernier. Ces termes peuvent alors être définis ainsi :

- Prélèvement : action qui consiste à extraire un certain volume d'une masse d'eau.

- Echantillonnage : action qui consiste à prélever une partie, considérée comme représentative, d'une masse d'eau en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

La figure 1 schématise la chaîne d'acquisition des données à mettre en œuvre pour la mesure de flux de micropolluants et la cohérence avec l'activité d'un site.

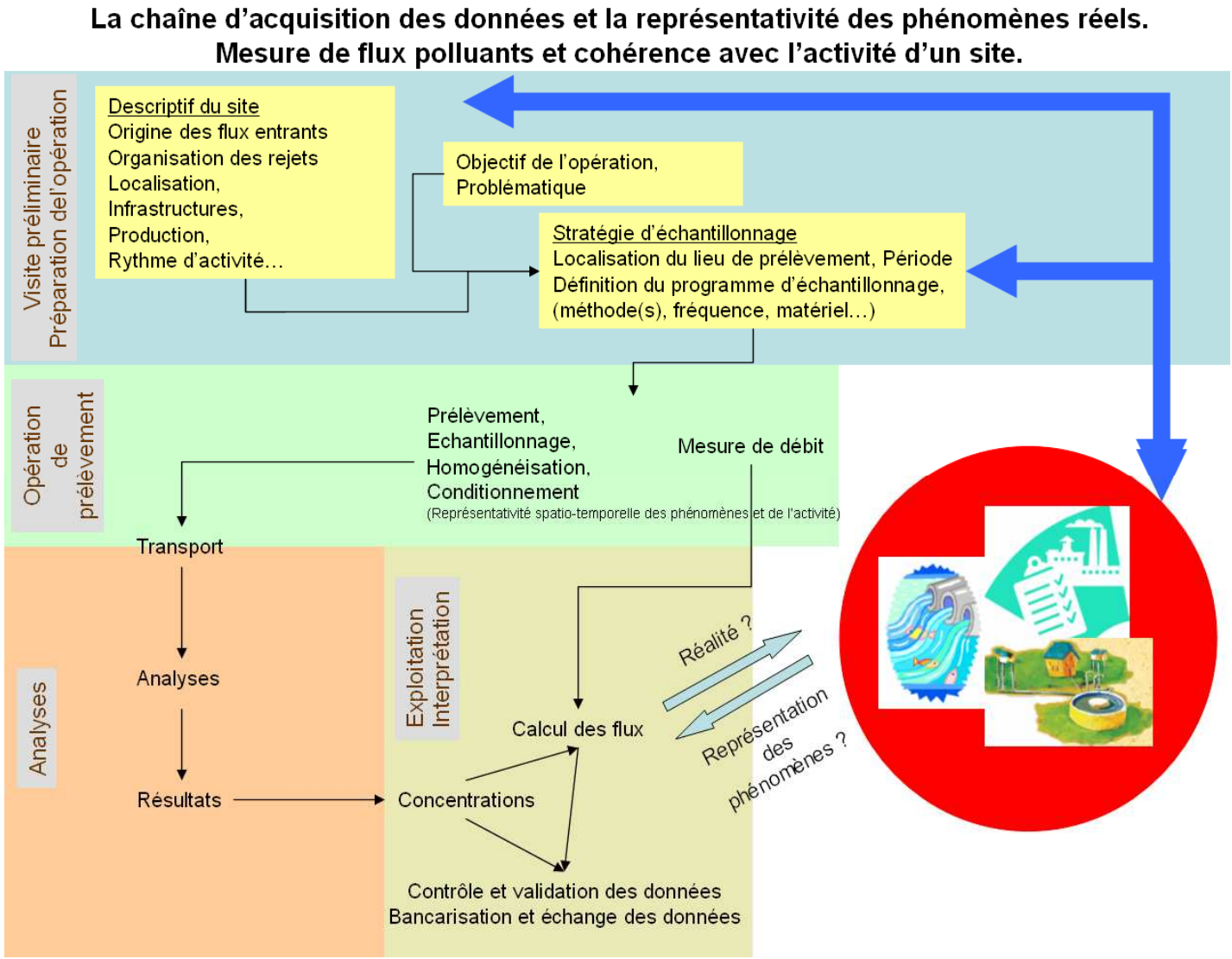


Figure 1 : La chaîne d'acquisition des données et la représentativité des phénomènes réels. Mesure de flux polluants et cohérence avec l'activité d'un site.

7. FORMATION ET SAVOIR FAIRE DES OPERATEURS DE TERRAIN

L'échantillonnage est primordial puisque il est la première étape de la chaîne de mesure et qu'il conditionne l'ensemble des résultats obtenus en aval. Or, cette étape n'est pas forcément bien maîtrisée et les personnes qui en ont la charge ne sont pas toujours formées et expérimentées. Cette constatation est valable pour les opérations de recherche de macropolluants et donc a fortiori pour celles de recherche de micropolluants qui demandent davantage de rigueur.

Les travaux du SGT5 sur les incertitudes permettent déjà de constater que le matériel de d'échantillonnage est beaucoup plus complexe qu'il n'y paraît et que sa mise en œuvre correcte, pour obtenir des prélèvements réellement représentatifs du milieu dans lequel l'échantillonnage est réalisé, nécessite connaissance technique et compétence des opérateurs qui l'utilisent.

La formation théorique, mais surtout l'acquisition d'un savoir-faire, sont donc indispensables pour pouvoir prétendre effectuer des échantillonnages fiables, selon des modes opératoires rigoureux et intégrant des variables imprévues, tout en respectant l'objectif initial ainsi que les spécificités et la sécurité de chacun des sites.

La formation transmet les bases des bonnes pratiques ; l'expérience sur le terrain permet d'être confronté à de nombreux cas de figure tous singuliers et appelant des solutions et décisions adaptées. Seules l'expérience de terrain et l'acquisition d'un savoir faire permettent d'intégrer : les bonnes pratiques, les contraintes de chacun des sites, les impondérables et les contraintes de sécurité. L'expérience permet de faire face rapidement à quasiment tous les cas rencontrés en évitant l'improvisation qui peut avoir des conséquences importantes sur la qualité du travail ou la sécurité.

De plus, les conditions observées entre la visite préliminaire et le jour de l'opération peuvent avoir évolué, il faut donc que l'opérateur soit capable de prendre des décisions adaptées rapidement, permettant une bonne réalisation de la campagne d'échantillonnage.

Il est donc indispensable que les opérateurs de prélèvement soient sensibilisés aux bonnes pratiques, qu'ils soient expérimentés et qu'ils détiennent le savoir-faire de ce type d'opérations.

La maîtrise de ces opérations peut passer par plusieurs années d'expériences sur le terrain ou par une formation initiale, donnant les bases théoriques des bonnes pratiques, associée à la participation à un certain nombre de campagnes de prélèvement.

En résumé, l'opérateur de terrain doit :

- Connaître et comprendre l'objectif de l'opération ;
- Connaître la complexité des matrices, milieux et phénomènes à caractériser (homogénéité, évolution biologique, adsorption, …) ;
- Connaître, choisir et maîtriser le fonctionnement du matériel ;
- Adapter ses pratiques aux objectifs dans un environnement changeant ;
- Connaître les étapes en amont et en aval de l'opération d'échantillonnage qui peuvent être impactées par celle-ci ou celles qui la conditionnent.

8. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

L'opération de prélèvement est une étape incluse dans une démarche plus globale qui a généralement pour objectif de répondre à une question posée. Il n'est donc pas envisageable d'effectuer des prélèvements sans planification et sans élaborer une stratégie d'échantillonnage adaptée à la question posée, faute de quoi les données acquises ne permettraient pas d'y répondre.

La stratégie d'échantillonnage doit être élaborée en confrontant la problématique posée avec les conditions du site (localisation, fonctionnement, sécurité,…), afin de trouver les meilleures modalités adaptées à la situation.

La visite préliminaire permet, entre autre, de passer en revue un certain nombre de points pour aider à l'élaboration de la stratégie d'échantillonnage (Cf. annexe 2).

L'élaboration d'une stratégie d'échantillonnage relève du savoir-faire et de l'expérience, plus que de formations ou de savoirs théoriques. Il est donc là aussi indispensable de faire appel à du personnel formé et expérimenté.

L'agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse et l'INSA de Lyon ont réalisé une étude sur les stratégies d'échantillonnage en 2010. Les documents correspondants à cette étude et intitulés « Stratégies d'échantillonnage. Optimisation des stratégies d'échantillonnage des eaux résiduaires industrielles et urbaines» et « Optimisation des stratégies d'échantillonnage des eaux résiduaires » sont disponibles sur le site Internet de l'agence RM&C.

9. PREPARATION DE L'OPERATION

Les campagnes d'échantillonnage, pour être menées dans les meilleures conditions et dans le respect des bonnes pratiques, nécessitent une logistique importante et doivent être réalisées en respectant plusieurs étapes.

9.1. La visite préliminaire

Etape indispensable dans la démarche d'échantillonnage, la réalisation d'une visite préliminaire par l'équipe en charge des opérations sur le site a plusieurs buts :

- Prendre contact avec le donneur d'ordre ou l'interlocuteur ;

- Faire le point sur la problématique posée et sur l'objectif de l'opération ;

- Comprendre le fonctionnement du site ;

- Acquérir des informations pour aider à l'élaboration de la stratégie d'échantillonnage : déterminer les périodes et jours opportuns pour effectuer les prélèvements dans des conditions de fonctionnement représentatives des conditions visées (ex. : rythme d'activité, lavage, jour de dépotage, …) de façon à caractériser les rejets pour répondre à la problématique ;

- Déterminer les points de mesure et d'échantillonnage, leurs types (voire paragraphe 12.2.2.3. identification des flacons), ainsi que le point de prélèvement le plus représentatif dans la colonne d'eau ;

- Acquérir des informations sur les débits traités et/ou rejetés par l'installation ainsi que leurs variabilités ;

- Déterminer les matériels de mesure et d'échantillonnage adaptés au site et aux point(s) de prélèvement(s), les points d'évacuation d'eau, les différents accès (largeur escalier, portes, …) ;

- Le cas échéant passer en revue le cahier des charges de l'appel d'offre et la réponse afin de s'assurer de la faisabilité de ce qui est demandé et les solutions proposées ;

- Faire le diagnostic des dangers et les moyens de s'en prémunir : Quelles conditions d'entrée et d'intervention sur le site ? Quels sont les risques ? Quelles précautions seront à prendre ? Quels matériels spécifiques adaptés aux dangers rencontrés ? Quels équipements de protection individuels ? Plan de prévention ? Permis de feu ? Zone ATEX ?....

- Se mettre d'accord sur les différentes conditions d'accès au site et les différentes autorisations nécessaires (prise de clichés photographiques,…).

La visite préliminaire doit faire l'objet d'un compte-rendu ; elle doit donc être réalisée assez tôt par rapport à la période envisagée pour la mesure. Le document doit reprendre l'ensemble des éléments abordés durant la visite et doit être relu par le commanditaire et visé par le responsable du site pour vérification de l'exactitude des informations et propositions, à la fois sur la partie technique et sur la partie sécurité. Ce rapport est également indispensable au prestataire, puisque dans un certain nombre de cas, les personnes en charge de la visite préliminaire ne seront pas celles qui réaliseront l'opération d'échantillonnage (situation qui doit rester marginale) ; les opérateurs doivent donc disposer de directives écrites, claires et précises.

Des exemples de questions à se poser lors d'une de visite préliminaire de préparation, ainsi que d'éléments à prendre en compte pour le suivi de l'opération sont présentés en annexe 2.

9.2. Critères de validité de l'opération d'échantillonnage

Malgré toutes les précautions prises en amont pour mener à bien une opération d'échantillonnage, il n'est pas rare que celle-ci ne se déroule pas intégralement comme elle avait été prévue.

Il existe de nombreux facteurs imprévisibles qui peuvent intervenir durant le déroulement de l'opération et la modifier. Ces évènements peuvent être externes à l'opération de prélèvement mais avoir des conséquences sur celle-ci ou sur ses résultats, ou bien survenir sur la chaîne même de mesure-échantillonnage.

Cependant, il y a des évènements qui ont des conséquences mineures et l'échantillonnage peut alors être exploité et d'autres qui ont par contre des conséquences rédhibitoires qui nécessiteront que l'opération soit recommencée.

Les évènements rédhibitoires sont généralement faciles à détecter et ne permettent pas de valider l'opération, celle-ci devra donc être recommencée. On peut citer par exemple : un arrêt de l'échantillonneur en raison d'un arrêt d'alimentation, un volume total prélevé significativement inférieur au volume attendu, une panne de la régulation de la température, une mesure de débit incohérente et/ou en désaccord avec le débitmètre du site, une contamination manifeste de l'échantillon par des éléments externes, une précipitation (> qq. mm modifiant le débit journalier de plus de 10% p. ex.) alors qu'un temps sec est attendu, etc.

Dans tous les cas, les évènements imprévus qui sont intervenus (mineurs ou rédhibitoires) devront être portés à la connaissance de toutes les parties (donneur d'ordre – responsable du site – opérateur de prélèvement). C'est collégialement qu'elles devront décider de la validité de l'opération au regard de ses objectifs, des caractéristiques du site, de la stratégie d'échantillonnage, et le cas échéant des coûts. Ces évènements devront être tracés et retranscrits dans le rapport d'étude pour permettre explications et interprétations sur d'éventuels résultats inattendus.

9.3. L'organisation de l'opération entre les différents intervenants

La préparation de l'opération d'échantillonnage doit être réalisée en étroite collaboration entre tous les intervenants : donneur d'ordre, exploitant, organisme préleveur, laboratoire d'analyse, transporteur.

Les missions et responsabilités de chacun à chacune des étapes (échantillonnage, conditionnement, transport, maintien à température lors du transport, réception des échantillons au laboratoire, analyse) doivent être clairement définies en amont, au moment de la contractualisation.

Une bonne collaboration entre les préleveurs et les analystes est primordiale afin d'assurer le bon déroulement des opérations d'échantillonnage et d'analyse. Une préparation en partenariat étroit permettra également de minimiser le volume à collecter, de s'assurer que les parties partagent la même liste des paramètres à quantifier et de disposer le jour de l'opération des flaconnages adaptés.

10. RAPPELS SUR LA SECURITE

Les points abordés dans cette partie ne sont pas exhaustifs, ils ne prétendent aucunement couvrir toutes les situations. La sécurité est de la responsabilité des différents acteurs : donneur d'ordre, opérateur de terrain, sous-traitant... Cependant, la prise en compte de la sécurité est un aspect important qui peut avoir un effet direct sur la qualité de l'opération d'échantillonnage ; c'est à ce titre que certains points sont rappelés dans les deux paragraphes suivants.

10.1. Sécurité des personnes

La première préoccupation d'un intervenant sur site (station d'épuration collective ou industrielle, site industriel, réseau d'assainissement…) doit être sa sécurité et celles des personnes présentes sur le site ou à proximité. Aucune opération technique, aucune facilité, aucun coût, ni aucun délai ne doivent prévaloir sur la sécurité des personnes.

Les dangers rencontrés sur les lieux de prélèvement sont très variés et chaque intervenant doit y être sensibilisé : noyade, explosion, chute de plain pied ou d'objets, intoxication, projection, brûlure (thermique, chimique, électrique), infection (risque microbiologique), parties en mouvement pouvant arracher ou happer, engins en mouvement ou circulant…

Les dangers inhérents à l'opération et au matériel d'échantillonnage sont aussi nombreux : risque lié à la nature de la matrice échantillonnée (risque chimique ou infectieux), au matériel utilisé (batterie, flacons en verre…), ainsi qu'aux conservateurs et réactifs présents dans les flacons de conditionnement fournis par le laboratoire (acides, bases, réactifs, mélanges chimiques divers).

En respect des exigences réglementaires, l'intervenant extérieur devra élaborer au préalable un **plan de prévention** avec le responsable du lieu de l'opération. L'élaboration du plan de prévention est à l'initiative du responsable du site et/ou du donneur d'ordre. Le plan de prévention doit avoir été préparé dès la visite préliminaire.

Les intervenants qui effectuent les prélèvements doivent posséder et porter les équipements de protection individuels (EPI) adaptés à chacun des risques auxquels ils sont exposés. Ces risques dépendent de la nature du site, du lieu de prélèvement, de la période de prélèvement, de conditions aléatoires et ponctuelles (climatiques notamment)…

Les EPI à posséder systématiquement pour opérer des prélèvements sont : des habits ininflammables protégeant l'ensemble du corps et des membres, des chaussures et/ou bottes de sécurité, un casque, des lunettes anti-projections, des gants jetables, des gants de manutention. Les EPI à posséder selon les dangers susceptibles d'être rencontrés sont : masque de fuite, masque à gaz, détecteur de gaz (H_2S, CO, $\%O_2$,…), harnais de sécurité, dispositif d'alarme pour travailleur isolé, gants spéciaux résistants aux produits chimiques (solvants, hydrocarbures,…)…

Sur certains sites ou dans certaines zones, en fonction des directives du donneur d'ordre, les appareils utilisés devront obligatoirement être adaptés aux atmosphères explosibles (ATEX).

La liste des risques potentiels et des éléments de sécurité indispensables doit être établie lors de la visite préliminaire. Le manque de préparation ou l'improvisation des opérations de prélèvements peuvent engendrer des incidents sérieux voire des accidents dramatiques, engageant les responsabilités civiles et pénales des différentes parties prenantes.

Dans certains cas présentant des risques spécifiques, l'opération de prélèvement devra obligatoirement être effectuée par deux personnes, dont l'une assurera la sécurité et restera toujours en capacité de donner l'alerte en cas de problème.

Le matériel de mesure et prélèvement doit être installé de manière à ne pas engendrer d'accident sur des personnes ou des biens, et de manière à ne pas gêner les voies de circulation des personnes, véhicules, engins, trémies…

Certains donneurs d'ordre exigent que les opérateurs intervenants sur leurs sites soient en possessions de différentes habilitations : risques chimiques, risques électriques…

Enfin, les campagnes de prélèvement nécessitent souvent de longs et fréquents déplacements. Le risque routier est donc également à prendre sérieusement en considération (fatigue, délais à respecter, contrainte d'envoi des d'échantillons…).

10.2. Sécurité du matériel

La sécurité du matériel est également un point à prendre en considération. En effet, le matériel utilisé lors des opérations de prélèvement est coûteux et peut-être exposé à des avaries si un minimum de précautions ne sont pas prises. La prise en compte de la sécurité du matériel fait partie intégrante de la sécurité des personnes, de la sécurité des biens et infrastructures tiers, ainsi que de la qualité du prélèvement.

Le premier risque est lié à l'eau. Malgré leur conception adaptée pour y résister, les matériels d'échantillonnage et de mesure doivent être protégés des projections dans la mesure du possible : notamment les parties électroniques les plus sensibles, ceci afin d'augmenter leur durée de vie et de diminuer les risques de panne.

Lors de son installation, le matériel doit être bien arrimé et bien maintenu pour éviter toute chute. Ces précautions doivent être suivies scrupuleusement, notamment quand la place est restreinte ou que l'opération se déroule dans un réseau d'assainissement.

Le matériel doit être maintenu à l'écart du risque d'inondation, notamment dans les réseaux unitaires sensibles aux précipitations, ou lorsque les opérations de prélèvement se déroulent à proximité immédiate d'un cours d'eau. Il faut également veiller à ce que le matériel installé (organe de mesure) ne provoque pas de perturbation de l'évacuation du flux et ne crée pas d'embâcle engendrant un débordement ou une inondation en amont, ou la mise en charge d'un réseau.

La sécurité doit aussi être prise en compte pour le matériel tiers présent aux alentours de l'opération de prélèvement qui doit être préservé des différents risques liés à l'opération de prélèvement (projection d'eau, chute, corrosion,…). Le matériel tiers ne doit pas être utilisé, sauf cas de force majeure, afin éviter toute dégradation de celui-ci et voir une responsabilité engagée. L'opérateur doit dans la mesure du possible laisser les personnes du site procéder aux différentes opérations nécessaires sur leur propre matériel.

Les matériels employés utilisant de l'énergie électrique et les sources d'énergie (batteries), doivent être de bonne qualité et bien isolés pour limiter les risques inhérents à leur utilisation (électrocution, départ de feux, risque d'explosion,…). En outre si l'opérateur a le choix entre sa propre source d'énergie autonome (batterie) et une source d'énergie électrique provenant d'un branchement au réseau d'alimentation du site, l'opérateur devra privilégier la source autonome pour éviter tout incident sur le réseau provoqué par son matériel (défaut d'isolation entraînant l'arrêt de machines alimentées par ce même réseau par exemple).

Il faut se rappeler que pour limiter les risques, la présence sur le site de prélèvement doit être limitée au strict minimum nécessaire pour mener à bien l'opération.

Enfin, dans certains cas de figure (réseau d'assainissement, prélèvement au niveau du rejet au milieu naturel,…) les risques de vandalisme et de vol ne sont pas à négliger. Dans la mesure du possible le matériel sera rentré dans les installations (regard de réseau, tampons, abris fermé…) ou sera camouflé.

11. RAPPEL SUR LA METROLOGIE ET LA DEBITMETRIE

Aucun élément de débitmétrie n'est spécifique aux opérations de recherche et quantification de micropolluants.

Les recommandations à suivre sont celles décrites dans les normes existantes sur le sujet et listées au paragraphe 4. « Références normatives » de ce présent guide (Liste non exhaustive).

En outre, il existe des documents plus synthétiques sur le sujet, notamment l'étude Inter-Agences N°50 intitulée « Guide de l'autosurveillance des systèmes d'assainissement » dans sa partie 4. « Eléments techniques » (Disponible sur le site http://www.lesagencesdeleau.fr).

12. LES SPECIFICITES DE LA CHAINE D'ECHANTILLONNAGE POUR LA RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS

12.1. L'échantillonnage

12.1.1. Précautions générales

Dans le cadre de la recherche de micropolluants, à toutes les étapes de l'opération les échantillons peuvent être contaminés par l'environnement local, les matériels utilisés (inadaptés ou mal préparés) ou de mauvaises pratiques de l'opérateur.

Alors que pour une recherche de macropolluants « classiques » les concentrations sont de l'ordre du mg/l, dans le cadre de la recherche des micropolluants, les concentrations peuvent être de l'ordre du µg/L (millionième de gramme), voire du ng/l (milliardième de gramme). A de telles concentrations, les échantillons peuvent être très facilement contaminés.

Les risques de contaminations ou d'interactions dépendent des propriétés des substances, de leur niveau de concentration (plus de risque pour les substances présentes à de faibles concentrations), de la nature et de la propreté des matériaux utilisés, ainsi que des conditions de l'environnement proche de l'opération. Tout contact entre un élément de l'environnement et l'échantillon ou les matériaux destinés à contenir l'échantillon peuvent le contaminer (sol, pluie, plan de travail, véhicule, mains non protégées, etc.).

Les conditions ambiantes proches du lieu de prélèvement peuvent avoir un impact sur la qualité de l'échantillon, il faut donc bannir les éléments suivants à proximité du lieu de l'opération et pendant toute sa durée :

- Cigarette,
- Pots d'échappement de véhicule en marche,
- Machine thermique en fonctionnement,
- Manipulation de solvants et autres produits chimiques volatils,
- Désodorisant, marqueurs (type indélébile), etc.

D'une manière générale, tous les éléments pouvant se trouver dans l'air ambiant (poussières, aérosols, gaz) et susceptibles de se déposer ou se dissoudre dans l'échantillon doivent être pris en considération et si possible neutralisés durant la durée de l'opération.

Les conditions caractérisant l'environnement du point d'échantillonnage doivent être recensées lors de la visite préliminaire.

Afin de s'assurer de l'innocuité de l'environnement sur la qualité de l'échantillon prélevé il est parfois recommandé de réaliser un blanc d'atmosphère.

12.1.2. Mode d'échantillonnage

Le mode d'échantillonnage le plus souvent exigé est l'échantillonnage asservi au volume écoulé (souvent nommé chez les opérateurs « asservissement au débit ») permettant de constituer un échantillon moyen, sur une période donnée, dans un seul et même flacon à l'intérieur d'une enceinte maintenue à 5°C ± 3°C pendant toute la période de prélèvement. Ce mode de prélèvement automatisé est le plus pratiqué par la profession ; c'est celui pour lequel l'incertitude est la plus basse et la représentativité des flux reçus/émis la plus proche de la réalité (voir paragraphe 12.4.1.). Le type d'échantillonnage est mentionné dans le cahier des charges précédant l'opération.

Une mesure de débit doit toujours être réalisée pendant la période d'échantillonnage afin de pouvoir déclencher les prélèvements unitaires. Les déclenchements des prélèvements unitaires sont réalisés grâce au comptage des impulsions générées par le débitmètre (ex. : un prélèvement toutes

les 10 impulsions provenant du débitmètre). Elle est aussi nécessaire pour calculer les flux émis/reçus.

Selon les cas, les mesures données par le débitmètre installé à demeure peuvent être utilisées, mais dans la majorité des cas une chaîne de mesure de débit doit être installée (appareil de mesure, d'intégration et d'enregistrement du débit, et le cas échéant un organe de mesure). Cette installation supplémentaire permet également de contrôler la mesure de l'appareil installé à demeure et de garantir les valeurs en comparant les résultats obtenus. Quelque soit le cas, il faut se référer au cahier des charges décrivant l'opération de prélèvement.

Cependant, dans certains cas, ce mode d'échantillonnage (asservissement au volume écoulé) ne pourra pas être appliqué. L'adoption d'un autre mode d'échantillonnage devra alors être motivée (représentativité, technique, sécurité,…).

Les alternatives partielles à l'échantillonnage asservi au volume écoulé sont :

- L'asservissement au pas de temps fixe avec l'utilisation de plusieurs flacons (multi-flacons, p. ex. 24). L'échantillon moyen est ensuite recomposé à la fin de la période de prélèvement en mélangeant des aliquots prélevés sur chaque flacon horaire en fonction de la fraction horaire du volume journalier passé. Cette méthode nécessite d'accéder à ces données sur le terrain dès la fin du cycle d'échantillonnage. Plus longue à réaliser, elle permet de détecter les dysfonctionnements de l'échantillonneur (prélèvements non effectués sur une plage horaire précise, par exemple) et d'avoir une fréquence de prélèvement plus élevée à faible débit (ex. : la nuit). Mais cette méthode demande du temps pour effectuer la reconstitution de l'échantillon moyen et génère un risque supplémentaire de contamination des échantillons par l'utilisation d'au moins deux étapes et deux récipients intermédiaires pour reconstituer l'échantillon moyen 24h (éprouvette pour mesure du volume et récipient de mélange et d'homogénéisation). De plus, cette méthode augmente les risques d'erreurs et l'incertitude globale de la mesure par la multiplication des prises d'essais dans chacun des flacons « horaire » et de chacune des incertitudes associées.

- L'utilisation d'un échantillonneur non réfrigéré dans certaines situations où l'accessibilité et/ou la place est limitée (échantillonneur réfrigéré volumineux et de forme parfois incompatible avec les infrastructures rencontrées, ex : regard de réseau d'assainissement). De même, lorsqu'un échantillonnage doit être réalisé en zone ATEX (les échantillonneurs réfrigérés compatibles étant rares), il faut trouver un compromis entre l'utilisation d'un échantillonneur non réfrigéré dans la zone de risque ou un échantillonneur réfrigéré déporté hors de la zone. Dans ce dernier cas, une longue ligne d'aspiration est parfois nécessaire et souvent ne permet plus de répondre aux critères de bon fonctionnement d'un échantillonneur (notamment la vitesse > 0,5 m/s). Ces options sont toujours à étudier au regard des risques, des contraintes techniques, de la nature de l'effluent prélevé et de son évolution à température ambiante.

- Le prélèvement ponctuel, dans certains cas de figure et/ou pour la recherche de certains composés spécifiques (ex. : Le rejet par bâchée après stockage et homogénéisation, dans un unique contenant, de l'effluent d'un lot ou d'une période de production).

- Le prélèvement asservi au temps, constitué du mélange de prélèvements individuels sans pondération au volume écoulé peut être utilisé dans le cas où le débit admis est relativement constant, p. ex. $0,9 < Q_{max}/Q_{moyen} < 1,1$.

L'échantillonneur automatique doit toujours répondre aux exigences de bon fonctionnement décrites dans le guide AFNOR FD T 90-523-2 (2008).

Rappelons que pour limiter le risque de contamination des échantillons, il est nécessaire de travailler dans des conditions contrôlées, avec du matériel propre ou à usage unique (i.e., systématiquement lavé avant usage selon la procédure décrite dans la partie 12.1.6. de ce document). L'emplacement de l'échantillonneur et sa protection de l'air ambiant doivent également être étudiés afin d'éviter que des poussières s'incorporent à l'échantillon ou que des substances contenues dans l'air s'y dissolvent.

12.1.3. Choix de l'échantillonneur : pompe péristaltique vs. pompe à vide

Il existe sur le marché deux types d'échantillonneurs automatiques qui se distinguent par le dispositif de pompage qui est le cœur du système :

- Echantillonneur automatique à pompe péristaltique (PP)
- Echantillonneur automatique à pompe à vide (PAV)

Chacun d'eux présente des avantages et des inconvénients listés dans le tableau III. Le choix du type d'échantillonneur devra être réalisé en fonction de l'objectif de l'opération, des polluants à rechercher, et des éventuelles contraintes techniques ou spécifiques au site où se déroule l'opération.

Tableau III : Comparaison des avantages et inconvénients des deux types d'échantillonneurs, pompe péristaltique (PP) vs. pompe à vide (PAV).

Type pompe	Avantages	Inconvénients
PP	Seul le volume désiré d'échantillon est pompé	Exactitude du volume unitaire de prélèvement difficile à obtenir surtout pour de faibles volumes (<100ml)
	Rinçage possible avec l'échantillon pour éviter les contaminations croisées	Vérification du volume unitaire nécessaire au cours du temps
	Contact de l'échantillon qu'avec l'intérieur du tuyau d'aspiration et le détecteur de liquide	Possibilité de dépôts dans les tuyau pouvant entrainer des contaminations croisées
	Pas de sédimentation de solides possible car l'échantillon est en mouvement permanent depuis le point de prélèvement jusqu'au flacon collecteur	Intégrité des solides non conservé du fait de l'écrasement du tuyau (Echantillon moins représentatif pour les MES, modification biologique possible)
	Nettoyage et maintenance préventive faible, facile et moins coûteux	Diamètre intérieur limité à 9,5 mm
	Le tuyau d'écrasement est la seule pièce d'usure. Il est facile à changer et le coût est faible	Le passage de solides durs (sables) peut endommager la pompe et engendrer des coûts de maintenance élevés
	Meilleur comportement global dans des conditions d'échantillonnage particulières (fluides chauds, encrassants, très chargés en matières solides)	Fréquence de prélèvement limitée par le cycle pré-purge et post-purge
	Encrassement plus lent des éléments en contact avec le fluide	Changement fréquent du tuyau d'écrasement de la pompe péristaltique. Risque de rupture si remplacé rarement et/ou en présence de solides durs dans l'échantillon
PAV	Volumes d'échantillons justes et fidèles	Sédimentation et dégazage possible dans le bol de dosage pendant l'ajustement au volume demandé
	Etalonnages (réglages) aisés du volume de prise unitaire	Fréquence de prélèvement limitée par le cycle de dosage avec le bol
	Les purges avant et après prélèvement diminuent les risques de contaminations croisées	Détection obligatoire de l'arrivée de l'échantillon
	Les matières solides restent intègres	Risque de dépôt permanent dans le bol (graisse par exemple) qui peut modifier le volume et la nature de l'échantillon
	Diamètre du tuyau pouvant être supérieur à 9,5 mm	Plusieurs matériaux différents sont en contact avec l'échantillon
	Nettoyage facile du bol (démontable)	Système plus complexe
	Changement moins fréquent des pièces d'usure (membrane de la pompe à vide, tuyau de la vanne de pincement).	Nettoyage ou rincage des tuyaux plus difficile à réaliser "en ligne" sans démonter les tuyaux (problème d'absence de conductivité de l'eau ultra-pure utilisée, Cf. 12.1.6.3).
	Permet de grandes hauteurs d'aspiration	
	Moindre consommation d'énergie	
	Rinçage possible avec l'échantillon pour éviter les contaminations croisées	

12.1.4. Contrainte de taille des échantillonneurs automatiques

Pour l'analyse des micropolluants dans la fraction brute (c'est-à-dire dissous + particulaire sans séparation avant analyse), le volume d'échantillon nécessaire aux laboratoires peut atteindre 10 à 20 litres lorsque les paramètres à rechercher sont nombreux. Lorsque les phases dissoute et particulaire sont analysées séparément, après séparation physique, le volume d'échantillon nécessaire est souvent d'au moins 20 litres. Pour connaître le volume nécessaire d'échantillon il faut solliciter les laboratoires qui auront la charge des analyses afin de fixer les flaconnages requis, le volume global indispensable, le volume nécessaire pour chacun des paramètres, ainsi que les phases à analyser. Au volume requis par le laboratoire, il faut ajouter également le volume nécessaire au rinçage du flaconnage et prévoir la casse éventuelle lors du transport.

Avec les échantillonneurs fixes il est généralement possible de placer un flacon d'une telle capacité. Dans le cas des échantillonneurs portables, la possibilité de placer un mono-flacon d'une telle capacité dépend des marques et des modèles.

Il faut toujours prévoir un flacon collecteur unique qui soit de capacité supérieure au strict volume nécessaire. Cela permet d'avoir de la marge en cas de problèmes imprévus (ex. : pluie dans un réseau unitaire qui provoque le débordement dans l'échantillonneur) et cela permet également de réaliser une bonne homogénéisation telle que décrite dans le paragraphe 12.2.1.

12.1.5. Nature des matériaux et flaconnage des échantillonneurs automatiques

Les recommandations émises dans ce paragraphe découlent des travaux et conclusions du SGT 3.

La recherche des micropolluants nécessite de prendre certaines précautions afin de limiter les contaminations et la modification de la composition des échantillons par les matériaux employés et ce à toutes les étapes de l'opération : prélèvement, homogénéisation, conditionnement. Une attention particulière est à porter à la nature du flacon collecteur de l'échantillonneur, mais aussi au tuyau utilisé entre l'échantillonneur et le point d'échantillonnage.

Pour le flacon collecteur, **le verre** doit être utilisé comme le mentionne la norme NF EN ISO 5667-3 (2004), sauf dans le cas où seuls les métaux sont recherchés pour lequel le polyéthylène est recommandé. Lors d'échantillonnages pour une recherche simultanée de métaux et de substances organiques, le flacon collecteur doit être en verre.

Pour les tuyaux, **le Téflon** doit être employé dans la mesure du possible. Lors d'opérations répétées dans le temps sur un même site et un même point de mesure, il est possible de dédier un tuyau au point de prélèvement afin de diminuer les coûts. Un tuyau dédié doit être systématiquement nettoyé entre deux opérations selon la procédure décrite dans ce présent document (Partie 12.1.6.).

La nature des parties internes des échantillonneurs automatiques est, pour des raisons techniques, impossible à remplacer. Ces éléments spécifiques à chaque appareil sont constitués de matière plastique ou assimilée, seuls matériaux proposés par les fabricants. Dans certains cas, les systèmes d'écoulements et de distribution (« bras distributeur ») en matière plastique rigide peuvent être recouverts de spray téflon. Cependant l'utilisation du spray téflon est impossible sur les éléments souples (tuyau de pompe péristaltique, vanne de pincement des bols d'aspiration).

Il faut étudier la nature des matériaux utilisés dans chacune des parties de l'échantillonneur au regard du temps de contact avec l'échantillon. Ainsi la prise en considération de la nature du matériau composant le flacon collecteur est indispensable, vu que l'effluent y séjourne plusieurs heures. La prise en considération de la nature du matériau composant le bol de dosage d'un échantillonneur à dépression est souhaitable, même si le temps de contact est de quelques secondes. D'une manière très générale, lorsque le temps de contact est long entre l'échantillon et le matériau, les risques d'interactions sont élevés ; cependant même un contact bref peut être à l'origine d'une forte contamination.

- Nature du matériel d'échantillonnage :

  - Echantillonneur automatique réfrigéré équipé d'un flacon de collecte en verre ou en polyéthylène (voir partie 12.1.5) à ouverture large, permettant le passage d'une pâle d'agitation pour l'homogénéisation lors de l'étape de conditionnement ;

  - Tuyau d'aspiration en téflon (éviter un tuyau en matière plastique avec uniquement un revêtement intérieur en Téflon dont les propriétés s'altèrent au cours du temps);

  - Selon la nature de l'échantillonneur automatique, pour les appareils à dépression : bol en verre recommandé (mais non imposé ; autre matériau sous réserve d'avoir démontré l'absence de relargage) et pour les appareils ayant une pompe péristaltique : tuyau d'écrasement récent en silicone (type alimentaire) ;

  - Pâle d'agitation en inox pour l'homogénéisation lors du conditionnement, de préférence une pâle créant un flux axial (Cf. parag. 12.2.1.3).

Concernant le flacon collecteur de l'échantillonneur, s'il est en polyéthylène, il peut être à l'origine d'un relargage de DEHP, de mono et di-butylétain.

12.1.6. Préparation et nettoyage du matériel

Les matériels utilisés pour l'échantillonnage ne doivent pas contaminer l'échantillon moyen 24 heures constitué, et doivent donc être rigoureusement nettoyés entre deux opérations. L'utilisation d'éléments démontable et leur lavage abondant à l'aide de détergent, eau acidifiée et à l'eau déminéralisée avant usage sont souvent nécessaires.

12.1.6.1. Matériel à nettoyer

Le nettoyage des matériels et parties de l'échantillonneur (et matériel d'homogénéisation) directement en contact avec le rejet et l'échantillon collecté est indispensable avant tout usage, en employant la procédure appropriée (voir parag. 12.1.6.2).

Le nettoyage est également à appliquer pour le matériel neuf (à l'aide d'un détergent ne contenant pas d'alkylphénols ou dérivés), y compris les tuyaux et le matériel d'homogénéisation / conditionnement.

Le nettoyage de certains éléments, ou certaines étapes du lavage, peut se faire de manière automatique dans un lave-vaisselle de verrerie de laboratoire. Cependant, il existe des difficultés à nettoyer de cette façon certaines parties (flacons volumineux, tuyaux…) ; il faudra alors effectuer un lavage manuel ou à l'aide d'un pompage.

Lorsqu'il s'agit de tuyaux en Téflon, ceux-ci peuvent être utilisés plusieurs fois (pour des raisons de coût élevé du matériau et de robustesse), mais ils doivent alors être dédiés à un point unique (ex. : entrée/sortie de STEP). Entre deux opérations d'échantillonnage il est nécessaire de les nettoyer suivant la procédure indiquée dans ce document (Cf. partie 12.1.6.2).

Concernant les échantillonneurs à pompe péristaltique, il est nécessaire de vérifier visuellement avant chaque campagne que le tuyau d'écrasement de silicone n'est pas endommagé (à remplacer fréquemment) ; ce tuyau doit subir la même procédure de nettoyage que les autres matériels (sauf solvant).

Il est recommandé de dédier du flaconnage et du matériel de prélèvement spécifique à chaque type de point de prélèvement (ex. : entrée/sortie).

12.1.6.2. Procédures de nettoyage – généralités

Les procédures de nettoyage du matériel de prélèvement sont identiques pour les éléments utilisés en entrée et en sortie de STEP, ainsi que pour le matériel d'homogénéisation. Elles sont à appliquer avant chaque opération de prélèvement ; elles s'appliquent y compris aux tuyaux. Le lavage doit toujours être appliqué entre deux opérations de prélèvement sur deux points de prélèvements distincts.

Les protocoles de nettoyage du matériel comportent la plupart du temps 3 étapes : utilisation d'un détergent basique et d'eau acidifiée, puis rinçage abondant avec de l'eau exempte en micropolluants (p. ex. déminéralisée) (Cf. norme NF EN ISO 5667-3, 2004).

Pour les flacons en verre utilisés lors de la recherche des substances organiques à très faibles concentrations, l'application d'une étape complémentaire peut être envisagée : rinçage à l'acétone ou à l'hexane ou exposition à haute température (ex. : 500°C).

Lors de campagnes durant lesquelles plusieurs sites font l'objet de prélèvement, le nettoyage sur le terrain peut s'avérer difficile, voire impossible, pour des raisons de logistique ou de sécurité. Il faudra donc préparer tout le matériel nécessaire et en nombre suffisant pour assurer l'ensemble des opérations se succédant.

Si besoin, l'échantillonneur automatique peut être rincé avec de l'eau contrôlée, exempte de (micro/macro) polluants à rechercher dans le cadre de l'action. Puis, l'application (rinçage) d'eau à prélever est réalisée de manière à éliminer les dernières impuretés et mettre à l'équilibre les matériaux avec l'effluent.

12.1.6.3. Protocole de nettoyage d'un échantillonneur automatique, des tuyaux de pompage et du dispositif d'homogénéisation

Ce protocole décrit les étapes à appliquer aux échantillonneurs automatiques avant de démarrer une opération de prélèvement d'eaux résiduaires brutes ou traitées. Il permet d'assurer que l'échantillon qui est prélevé ne soit pas contaminé.

Dans tous les cas, le protocole de nettoyage appliqué à l'échantillonneur automatique aura été validé par la réalisation de blancs de prélèvement.

Matériel nécessaire :

- tuyau d'aspiration nettoyé (10 m. en Téflon) ;
- tuyau d'écrasement lavé et rincé à grande eau (< 1 m, en silicone de type alimentaire), dans le cas d'un échantillonneur automatique à pompe péristaltique ;
- bol en verre nettoyé, dans le cas d'un échantillonneur automatique à dépression ;
- 1 flacon collecteur en verre, nettoyé ;
- pompe péristaltique (débit nominal 0,5 L/min environ) ;
- 15 L d'eau exempte en micropolluants (p. ex. déminéralisée) ;
- 1.5 L de détergent alcalin ;
- 1.5 L d'eau acidifiée (acide acétique 80% dilué au 1/4) ;
- 1.5 L d'acétone ultrapure ;
- Machine à laver (préférable) ;
- Papier aluminium en rouleau.

Conditions de réalisation :

Le nettoyage devra être réalisé de préférence dans un local ou un laboratoire à l'abri des poussières. Il faut porter une attention particulière aux réactifs utilisés en routine dans les laboratoires (notamment risque de contamination élevé en mercure lié à l'analyse de la DCO), et utiliser des marqueurs (feutres) à l'eau, sans solvant. Utiliser un plan de travail propre, et protéger le matériel nettoyé.

Si l'opération est réalisée en extérieur, il faut veiller à ne pas être à proximité de sources de gaz d'échappement, d'aérosols, de poussières (ex. : stationnement de véhicules avec moteur non arrêté type dépotage, livraison de réactifs, manutention boue). Il ne faut pas fumer à proximité.

Lors du nettoyage, faire attention aux éléments électriques non-amovibles, comme par exemple les moteurs pas à pas, solidaires de certains bras/plateaux distributeurs (échantillonneurs automatique multi-flacons). Préférez l'usage d'un échantillonneur automatique à mono-flacon (sans plateau distributeur).

Le pompage d'eau déminéralisée et d'eau ultrapure avec un échantillonneur automatique utilisant un ajustement du volume unitaire pompé par contact électrique ne doit pas être réalisé (échantillonneur à pompe à vide avec bol de dosage). En effet, la conductivité étant nulle, le contact électrique est impossible, le pompage n'est pas stoppé et l'effluent se retrouve dans la pompe à vide qui est alors endommagée. Il est préférable d'utiliser de l'eau minérale ou de source, dont il faut vérifier au préalable l'absence des contaminants à doser ; Cf. 12.3.1.1).

Les propositions de volumes de réactifs chimiques sont indicatives, elles ont été obtenues sur la base d'un temps de contact réactif/tuyau de 2 minutes, un tuyau d'aspiration de 10 mètres de longueur et, de 12 mm de diamètre intérieur (offrant un volume de remplissage d'environ 1 L).

Eléments amovibles, nettoyables en machine au laboratoire :

Pour les éléments tels que les bols en verre et les flacons collecteurs, appliquer :

- un lavage grossier à l'eau du robinet, avec retrait des dépôts à l'aide d'un goupillon, puis un rinçage à l'acétone de récupération et rinçage à l'eau du robinet ;
- un lavage en machine à laver alternant successivement des phases de lavage (d'environ 2 minutes chacune) utilisant de l'eau chaude, une solution diluée de détergent alcalin, de l'eau acidifiée (acide acétique 80% dilué au 1/4), puis rinçage à l'eau déminéralisée.
- pour les éléments en verre et Téflon, il faut compléter par un rinçage à l'acétone ultrapure (travailler sous hotte ou sorbonne et porter des E.P.I. - gants, lunettes, masque). Placer les éléments sous hotte pendant 24 heures pour évaporer l'acétone. En l'absence de hotte, rincer au moins 3 fois à l'eau déminéralisée pour retirer les traces d'acétone non évaporée (produit chimique marquant fortement en DCO) ;
- protéger les ouvertures des flacons avec du papier aluminium, puis placer en caisses plastiques fermées dans un lieu de stockage propre.

Prévoir de recueillir les eaux de lavage (eau acidifiée et détergent), puis de les diriger vers la filière de traitement des déchets de laboratoire.

Eléments amovibles, non nettoyables en machine (au laboratoire) comme les tuyaux :

Pour les éléments ne pouvant pas être nettoyés en machine à laver (ex. : flacon collecteur trop volumineux), il faut procéder au laboratoire à la même opération que précédemment, à la main, avec les mêmes réactifs que ceux utilisés en machine à laver.

Pour les tuyaux, réaliser un nettoyage en appliquant successivement à l'aide d'une pompe péristaltique les mêmes réactifs que ceux utilisés en machine à laver :

- eau exempte en micropolluants (environ 5 L, eau déminéralisée) ;

- solution de détergent alcalin diluée (1 L) ;
- eau acidifiée (acide acétique 80% dilué au 1/4) (1 L) ;
- acétone ultrapure (1 L) ;
- eau déminéralisée (environ 5 L).

Mode opératoire : Raccorder l'entrée de la pompe (côté aspiration) à une des extrémités du tuyau à nettoyer. Plonger l'autre extrémité du tuyau dans le récipient contenant le réactif de nettoyage à appliquer, après avoir nettoyé l'extérieur du tuyau *a minima* sur la longueur prévue pour être plongée dans l'échantillon à prélever (p. ex. 50 cm).
Appliquer un temps de contact de 2 minutes environ pour chaque produit nettoyant et lors du rinçage.

Pour ces opérations, utiliser des gants, lunettes, masque. Prévoir de recueillir les eaux de lavage (eau acidifiée et détergent) et les ramener pour traitement selon filière déchets adaptée.

Une fois l'intérieur des tuyaux nettoyé, nettoyer l'extérieur sur la longueur prévue pour être plongée dans l'eau à prélever (p. ex. 50 cm) : rincer à l'eau + brosse, puis appliquer successivement les réactifs à la pissette (solution diluée de détergent alcalin, puis eau acidifiée) puis rincer abondamment à l'eau déminéralisée.

Eléments non-amovibles, non nettoyables en machine (ou nettoyage sur le terrain) :

Pour les éléments ne pouvant pas être démontés, donc non nettoyables au laboratoire (p. ex. certains tuyaux de pompage !), il faut procéder sur le terrain à des opérations manuelles avec les mêmes réactifs que ceux utilisés en machine à laver. Pour ces éléments, il est nécessaire de réaliser un nettoyage à l'eau + goupillon, puis application successive à la pissette de 0,1 L de réactifs (solution diluée de détergent alcalin, puis eau acidifiée), puis rincer abondamment à l'eau déminéralisée. Pour les parties dont les surfaces sont apparentes, réaliser un nettoyage à l'eau + brosse, puis appliquer successivement 0,5 L de réactifs environ (solution diluée de détergent alcalin, puis eau acidifiée) puis rincer abondamment à l'eau déminéralisée (jusqu'à 5 L). Mettre des gants pour effectuer cette opération et récupérer les déchets liquides de lavage.

Attention aux éléments électriques, comme par exemple les moteurs pas à pas, solidaires de certains plateaux distributeurs (cas d'échantillonneurs automatique multi-flacons).

Ne pas utiliser d'acétone pour les tuyaux plastiques, dont ceux en silicone.

Les protocoles décrits ci-dessous doivent être également appliqués pour le nettoyage des éléments composant le matériel d'homogénéisation et qui sont en contact avec l'échantillon :

- la pâle d'agitation et son hélice ;
- le tuyau de siphonage ;
- l'embout de silicone ;
- système d'amorçage pour le siphonage ;
- le cas échéant, le flacon dans lequel est transvasé l'échantillon (quand le flacon collecteur est trop plein), ou le flacon dans lequel est recomposé l'échantillon moyen 24h (cas des échantillonnages asservis à un pas de temps).

12.2. Homogénéisation, distribution, partitionnement et conditionnement de l'échantillon moyen

12.2.1. Homogénéisation avant conditionnement

L'objectif est de réaliser des sous-échantillons homogènes de l'échantillon moyen, en terme de concentration de matières en suspension (MES) et en tout autre paramètre, ceci sans qu'il y ait contamination des échantillons.

Si cette étape d'homogénéisation de l'échantillon moyen est mal réalisée, elle peut engendrer de fortes différences de concentration en MES dans les flacons destinés aux laboratoires, préjudiciables surtout lors de l'analyse de composés hydrophobes (adsorbés sur les MES). Les micropolluants organiques sont dans leur grande majorité des composés hydrophobes et donc liés aux MES. Plus la concentration en MES dans l'échantillon est élevée, plus les conséquences d'une mauvaise homogénéisation sont importants sur les composés hydrophobes.

L'application des bonnes pratiques d'homogénéisation exposées ci-après sont donc indispensables, et ceci même sur des échantillons contenant de faibles concentrations en MES.

12.2.1.1. Personnel

Le personnel impliqué dans les opérations d'échantillonnage, d'homogénéisation et de conditionnement (répartition de l'échantillon dans les flacons destinés aux laboratoires d'analyses) devra avoir été formé et sensibilisé aux risques de contamination (organisation sur le terrain, gestion de l'espace, gestion du flaconnage) et aux moyens de protection individuelle (gants nitrile et lunettes pour les étapes d'homogénéisation et de répartition dans les flacons).

12.2.1.2. Homogénéisation manuelle

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

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

12.2.1.3. Forme, nature et positionnement de la pâle d'agitation

L'homogénéisation est meilleure lorsqu'on génère une agitation selon un flux axial, sans toutefois atteindre le vortex.

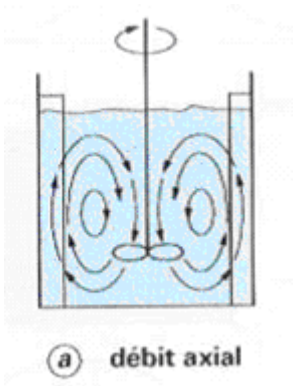
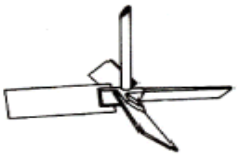


Figure 2 : Représentation d'un flux axial à obtenir lors de l'homogénéisation d'un échantillon moyen

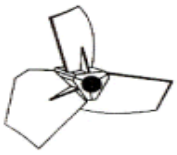
Plusieurs types de pâles ont été testés ; trois peuvent être retenus car ils permettent d'obtenir un flux axial efficace pour les échantillons aqueux (voir Figure 3).

Les trois hélices (de diamètre 1/3 du diamètre du flacon collecteur) donnent une homogénéisation satisfaisante en fonctionnement continu. Des tests en conditions contrôlées ont montré moins de 10% d'écart en moyenne (par rapport à la concentration attendue), quelle que soit la concentration en MES étudiée dans la gamme de 24 mg/l à 680 mg/L (matrice artificielle). L'hélice la plus performante reste l'hélice quadripale rectangulaire.

Ces pâles doivent être en acier inoxydable (inox). Des essais effectués avec des pâles en acier inoxydable n'ont pas montré de modification significative de la composition de l'échantillon lié à l'utilisation de ce matériau (y compris pour les métaux). Attention cependant à ce que la pâle et son revêtement soient intègres (pas de trace d'oxydation par ex.). De même le dispositif d'homogénéisation doit être conçu de telle sorte que d'éventuelles poussières dues à l'abrasion de la pâle et du mandrin ne puissent pas tomber dans le flacon collecteur contenant l'échantillon (le plus gros risque reste cependant la chute de la clef permettant de serrer le mandrin, dans l'échantillon, et sa récupération).



Quadripale rectangulaire ou hélice à 4 pales : refoule les particules à mélanger du haut du récipient vers le bas. Hélice pour une plage de vitesse moyenne à élevée.



Hélice tripale profilée.

Hélice marine : refoule les particules à mélanger du haut du récipient vers le bas.

Figure 3 : Présentation des 3 types de pales recommandés pour l'homogénéisation.

Il faut choisir des pâles conçues et fabriquées spécifiquement pour travaux de laboratoire dont la composition et les caractéristiques sont connues.

Il faut bannir les pâles vendues dans les magasins de bricolage « grand public », destinées à mélanger et brasser peintures et colles. Leurs caractéristiques ne sont pas connues, ni même leurs compositions. De plus, elles présentent des revêtements divers, de natures inconnues, qui s'abrasent facilement, laissant rapidement apparaître des zones de corrosion. En cas d'utilisation lors de l'opération d'homogénéisation, ces fragilités et défauts peuvent modifier la nature de l'échantillon collecté, en particulier pour certains métaux.

12.2.1.4. Matériel et nature des matériaux du dispositif d'homogénéisation

Les matériaux à mettre en œuvre pour l'homogénéisation de l'échantillon sont listés ci-dessous :

- Collecteur en verre ou polyéthylène (recherche uniquement des métaux) ;
- Tuyaux de la ligne de prélèvement ou tuyau de siphonage : Téflon ;
- Tuyau d'amorçage : silicone ;
- Hélice et tige : acier inoxydable.

Tableau IV : Matériel nécessaire pour les étapes d'homogénéisation et de distribution de l'échantillon moyen

Système d'homogénéisation	- Flacon collecteur rond ou rectangulaire en verre ou polyéthylène (uniquement si recherche de métaux) avec col large - Support ou pied servant de support à la perceuse - Perceuse sans fil visseuse-dévisseuse, avec batterie chargée - Hélice à flux axial en acier inoxydable et de diamètre environ 1/3 du diamètre ou de la largeur du flacon collecteur - Tige accueillant l'hélice en acier inoxydable
Système de distribution ⇨ **Ou**	- Tuyau de siphonage téflon de diamètre suffisant pour éviter les risques de colmatage* [par exemple : $Ø_{int}$= 13mm $Ø_{ext}$= 15mm] - Embout en silicone de diamètre légèrement supérieur au tuyau de siphonage *[par exemple : $Ø_{int}$= 15mm $Ø_{ext}$= 17mm] - Système d'amorçage pour le siphonage (poire) - Pinces crocodiles pour fixer le tuyau de siphonage - X flacons destinés à l'analyse
⇨	- Pompe péristaltique fonctionnant en mode purge - Utilisation du tuyau téflon de la ligne d'aspiration - X flacons destinés à l'analyse

Note : Le matériel en contact avec l'échantillon devra être préalablement nettoyé et conditionné selon le protocole décrit au paragraphe 12.1.6.2. Les flacons destinés à l'analyse doivent être fournis et conditionnés par le laboratoire d'analyse.

Les travaux menés par les SGT n'ont pas démontré l'utilité de recouvrir la tige et l'hélice d'agitation de spray Téflon. L'utilisation de systèmes en acier inoxydable tel quel ou recouverts de spray Téflon ont donné des résultats comparables.

Il est également possible d'utiliser des flacons collecteurs en verre munis à leurs bases d'un robinet serti, afin de se dispenser du système de siphonage et des contraintes liées à son utilisation. Il faut alors s'assurer que le matériau composant le robinet et ceux ayant permis de le fixer (colles, joints,…) ne contaminent pas l'échantillon.

Enfin, des retours d'expérience ont montré qu'il était possible de faire fabriquer des flacons par des verriers avec des dimensions adaptées, et qu'en fonction des quantités demandées les prix unitaires n'étaient pas forcément plus élevés que pour des flacons standards commercialisés en grandes série.

Figure 4 : Illustration de l'installation mis en œuvre lors de la validation du système d'homogénéisation

12.2.1.5. Protocole de vérification du système d'homogénéisation (au laboratoire)

Les hélices présentées en partie 12.2.1.3. assurent une homogénéisation satisfaisante en fonctionnement continu.

Toutefois, d'autres éléments peuvent être sélectionnés (hélice, tige, système de siphonage…) par l'organisme de prélèvement. Dans ce cas, il est recommandé que l'organisme de prélèvement s'assure de l'efficacité du système d'homogénéisation qu'il aura choisi et monté (position de la pâle, vitesse de l'agitation, facilité du siphonage…).

Des essais à partir d'une solution de cellulose microcristalline de concentration connue (100 mg/L) peuvent être réalisés en s'appuyant sur la norme NF EN 872. Le protocole de vérification recommandé consiste à effectuer plusieurs prises d'essais (5 au total) à différentes hauteurs dans le flacon collecteur, puis à analyser sur ces échantillons la teneur en MES selon la norme NF EN 872. Le système d'homogénéisation sera jugé efficace s'il répond aux critères d'acceptabilité de la norme NF EN 872, c'est-à-dire des valeurs comprises entre 90 % et 110 % de la concentration en MES testée. Des essais à d'autres niveaux de concentration en cellulose de microcristalline peuvent être menés (par exemple 500 mg/l). Les critères d'acceptabilité d'une homogénéisation efficace seront les mêmes (résultats compris entre 90% et 110%).

Exemple de procédure de vérification du système d'homogénéisation réalisée au laboratoire :

- Remplir avec précision, à l'aide d'une fiole jaugée ou d'une éprouvette graduée, le flacon collecteur avec un volume d'eau du robinet (eau exempte de MES). Le volume introduit devra être proche du volume généralement collecté lors des opérations réalisées sur le terrain ;
- Ajouter une masse connue de cellulose microcristalline préalablement conditionnée en s'appuyant sur les recommandations de la norme NF EN 872, afin d'obtenir une concentration dans le flacon collecteur de 100 mg/l ;
- Démarrer l'agitation et laisser le mélange se placer à l'équilibre pendant quelques minutes ;
- Purger le tuyau d'aspiration en soutirant 3 fois 500 mL, volume reversé dans le flacon collecteur ;
- Placer ensuite l'entrée du tuyau d'aspiration à une hauteur H1 (figure 5), purger et soutirer un flacon de 500 mL ;
- Placer l'entrée du tuyau d'aspiration à une hauteur H2, purger et soutirer à nouveau un flacon de 500 mL ;
- Idem pour les hauteurs H3, H4, H5.

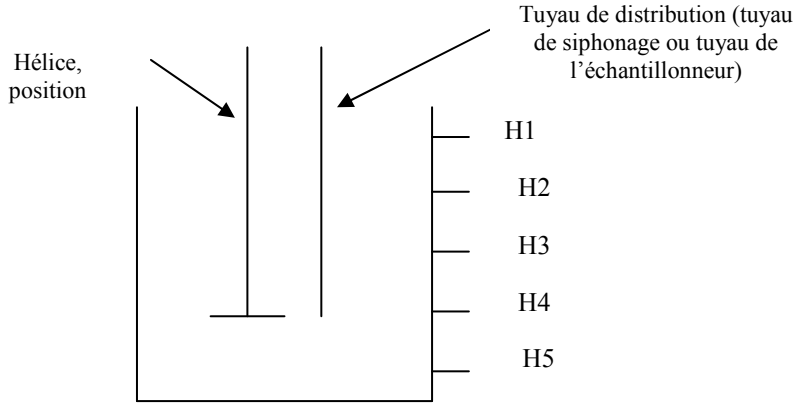


Figure 5 : Emplacement des soutirages (H1, H2, H3, H4, H5) lors de la validation du système d'homogénéisation

12.2.1.6. Conditions de réalisation sur le terrain (stations d'épuration, sites industriels)

Généralement, l'opération d'homogénéisation et de conditionnement de l'échantillon moyen est réalisée sur le site de prélèvement. L'accès au laboratoire de l'exploitant (cas des STEP) ou de l'industriel (cas des ICPE) est rarement autorisé aux organismes extérieurs. Toutefois, si un local « type laboratoire » est mis à disposition sur le terrain ou si le laboratoire de l'organisme de prélèvement ou d'analyse est très proche, cette étape sera préférentiellement conduite en laboratoire. Le lieu de réalisation de l'homogénéisation et du conditionnement doit être déterminé lors de la visite préliminaire. C'est lors de cette visite que se négocie éventuellement l'accès au laboratoire ou à un local adapté.

Dans le cas contraire, il faut prévoir une zone de travail adéquate, sécurisée et propre, à l'abri de la pluie et des poussières.

Les précautions à prendre plus particulièrement lors de l'homogénéisation sont les suivantes :

- Eviter de poser à même le sol, ou sur des supports pouvant les contaminer, les différents composants de l'échantillonneur automatique, le flaconnage et les bouchons ;
- Porter des gants nitrile pour l'étape d'homogénéisation et de distribution de l'échantillon, tout en prenant garde de ne pas toucher l'échantillon avec les mains protégées par les gants, ni même nues ;
- Veiller à ce que l'ensemble du matériel ne soit pas exposé aux gaz d'échappement (ex. : lieu de passage ou de stationnement de véhicules, zone de dépotage, manutention boue) ;
- Ne pas fumer à proximité du lieu de confection des sous échantillons ;
- Ne pas réutiliser la pâle d'agitation, ni le tuyau de siphonage ou tout autre matériel sur un autre point ou un autre site de prélèvement sans nettoyage préalable (Cf. 12.1.6.2.) ;
- Prendre les précautions nécessaires (E.P.I.) pour se prémunir des risques liés aux réactifs et conservateurs contenus dans certains flacons fournis par les laboratoires.

12.2.1.7. Méthodologie d'homogénéisation

Attention : Le programme d'échantillonnage doit être adapté de façon à ce que le flacon collecteur ne soit pas rempli à ras bord (risque de débordement lors de l'agitation). Ce point doit être pris en considération lors de la phase de programmation de l'échantillonneur.

Pour mener à bien l'opération d'homogénéisation de l'échantillon moyen, le protocole à suivre est le suivant :

- Si nécessaire, sortir le flacon collecteur de l'échantillonneur (ne pas poser le couvercle de l'échantillonneur à même le sol) ;
- Installer le support (ou pied) accueillant la perceuse ;
- Fixer la perceuse (équipée de l'hélice à flux axial préalablement nettoyée) sur son support ;
- Régler la hauteur de la tige de l'hélice de façon à ce qu'elle soit à environ 1/5 de la hauteur par rapport à l'interface eau/air, afin de limiter la zone de fond du flacon qui ne sera plus homogénéisé lorsque le niveau de l'effluent dans le flacon collecteur aura atteint le niveau de l'hélice ;
- Incliner l'hélice pour une homogénéisation optimale et pour limiter l'effet vortex ; Attention de ne pas toucher la paroi verre (risque de casse) ;
- Plonger l'extrémité du tuyau de siphonage en téflon, équipé du système d'amorçage à hauteur de l'hélice, le fixer à l'aide des pinces crocodiles si besoin, ou utiliser le tuyau téflon de la ligne d'aspiration ;
- Mettre l'hélice sous agitation jusqu'à la naissance du vortex tout en veillant à ne pas en créer ;

- S'assurer que le tuyau (de siphonage ou de la ligne d'aspiration) ne gêne en rien l'homogénéisation (enroulement au niveau de l'hélice) ;
- Laisser l'ensemble fonctionner quelques minutes pour stabilisation du mélange ;
- Purger le système (tuyau de siphonage, tuyau de la ligne d'aspiration) tout en maintenant l'agitation dans le flacon collecteur, en soutirant 3 fois 500 mL à l'aide d'un récipient propre et inerte (en verre ou en téflon), et retransférer l'effluent dans le flacon collecteur ;
- Distribuer dans les flacons destinés à l'analyse tout en maintenant l'agitation dans le flacon collecteur ;
- Le mode de distribution sera à choisir en fonction des paramètres à analyser et du lieu où sera mise en œuvre la distribution. Si des paramètres volatils figurent parmi la liste des paramètres à mesurer, c'est le mode de distribution C qui sera privilégié (voir paragraphe suivant 12.2.1.8).

Certains modèles d'échantillonneurs réfrigérés sont équipés d'une pompe péristaltique qui peut fonctionner dans les deux sens (aspiration - purge). Ce système peut être utilisé pour distribuer l'effluent dans les différents flacons destinés à l'analyse. Les avantages sont alors :

- D'éviter de se servir d'un tuyau de siphonage, d'un embout de silicone, et d'un système d'amorçage du fait de l'utilisation du tuyau de l'échantillonneur ;
- D'économiser le nettoyage et le conditionnement du système de distribution. La ligne d'aspiration a déjà été en contact avec l'effluent à homogénéiser (utilisation du tuyau de l'échantillonneur pré-conditionné en début de prélèvement).

12.2.1.8. Méthodologie de distribution

Si l'homogénéisation est rigoureusement réalisée telle que décrite au paragraphe 12.2.1, les travaux expérimentaux réalisés n'ont pas montré de différence significative entre les différents modes de distribution de l'échantillon moyen dans les flacons destinés au laboratoire. On peut donc conclure que, dans ces conditions, le mode de répartition de l'échantillon moyen dans les flacons (pour l'analyse) n'est pas un élément prépondérant dans l'incertitude liée à la chaîne d'échantillonnage.

Les trois modes de distribution testés sont les suivants :

- Mode A : Distribution en trois remplissages partiels de 1/3,1/3,1/3 pour l'ensemble des flacons ;
- Mode B : Distribution en trois remplissages partiels de 1/3,1/3,1/3 en traitant par lots successifs de 4 flacons ;
- Mode C : Distribution flacon par flacon, en remplissant chacun d'eux en une seule fois.

Dans les travaux expérimentaux réalisés sur des matrices réelles, dont les teneurs en MES varient entre 100 mg/l (eau de sortie décantation primaire d'une station d'épuration) et 3700 mg/l (effluents agroalimentaires), c'est l'approche « écart à la valeur moyenne » de chaque mode de distribution qui a été retenue, afin de comparer les différents modes de distribution.

Les résultats sont synthétisés dans le tableau V. Il en ressort que, quel que soit le mode de distribution mis en œuvre, les concentrations mesurées sur ces matrices réelles sont comprises entre 80% et 120% de la valeur moyenne pour les paramètres COD et MES. Les valeurs obtenues appartiennent à la zone d'acceptabilité (80%–120%) que les laboratoires d'analyses se fixent arbitrairement en absence de données statistiques sur le sujet (norme AFNOR NFT90-210).

En conclusion, pour cette opération de distribution de l'échantillon moyen dans les flacons, le mode de distribution sera choisi en fonction de la qualité de l'échantillon, et notamment de la présence ou non en quantité importante de MES, mais aussi de la possibilité de réaliser cette opération facilement ou non sur le lieu de prélèvement.

Si les concentrations en COHV et des BTEX sont à mesurer, les flacons destinés à ces analyses seront remplis en premier. Les modes de distribution A et B ne sont pas recommandés dans le cas de recherche de ces composés volatiles.

Si les laboratoires le demandent, une étape de rinçage des flacons avant distribution devra être réalisée.

Tableau V : Comparaison des avantages et inconvénients des différents types de distribution de l'échantillon moyen dans les flacons destinés au laboratoire d'analyse.

Type de Distribution	Avantages	Inconvénients	Recommandations
Mode A : Distribution en 3 x 1/3,1/3,1/3 ; (Distribution en 3 passages permettant de compléter à chaque fois de 1/3 le flacon)	Distribution optimale (très bonne répartition des particules dans les différents flacons destinés au laboratoire) Répétabilité très satisfaisante : $CV_r < 7\%$	Mise en œuvre lourde (nécessité d'une zone de travail importante) Risque important de contamination (gestion des bouchons, retombées atmosphériques) Déconseillé si analyse de COHV et BTEX Risque plus élevé de renverser des flacons et perdre une partie de l'échantillon	A mettre en œuvre pour les rejets fortement chargés en particules A privilégier si la distribution est réalisée au sein d'un « local labo » Le personnel doit être formé et très sensibilisé aux risques de contamination (organisation du travail sur le terrain, gestion des flacons et bouchons) L'opération nécessite d'avoir de la place dans un endroit approprié et calme
Mode B : Distribution en 3 x 1/3,1/3,1/3 ; par lots de 4 flacons maximum	Répétabilité satisfaisante : $CV_r < 13\%$	Risque de contamination (retombées atmosphériques) Moins bonne répartition des MES dans les différents flacons Déconseillé si analyse de COHV et BTEX	Le personnel doit être formé et très sensibilisé aux risques de contamination (organisation du travail sur le terrain, gestion des flacons et bouchons)
Mode C : Distribution flacon par flacon, remplissage total en une seule fois	Simple à mettre en œuvre Zone de travail restreinte Faible risque de contamination Répétabilité satisfaisante : $CV_r < 13\%$	Moins bonne répartition des MES dans les différents flacons	A mettre en œuvre si une analyse sur les COHV et les BTEX est demandée Le personnel doit être formé et très sensibilisé aux risques de contamination (organisation du travail sur le terrain, gestion des flacons et bouchons)

12.2.1.9. Optimisation de l'homogénéisation

Afin d'homogénéiser uniformément le volume prélevé, il est nécessaire de générer un flux axial au sein du flacon.

Le problème fréquemment rencontré lors de l'agitation de fluide est la formation de vortex. Il est nécessaire de limiter ce phénomène afin d'éviter la perte de certains composés volatils (COHV et BTEX). La vitesse de rotation de la pâle devra être adaptée pour ne pas dépasser le stade de naissance du vortex.

La mise en place de contre-pales est un élément intéressant pour limiter l'effet, mais il s'avère difficile à appliquer. A défaut, l'inclinaison de la pâle d'agitation sera mise en œuvre.

Ecoulement axial sans contre-pales	Ecoulement axial avec contre-pales
Création d'un vortex central Mouvement de rotation de toute la masse	Disparition du vortex central Pas de rotation de toute la masse

Figure 6 : Effet observé lors de l'installation de contre-pales dans le récipient d'homogénéisation.

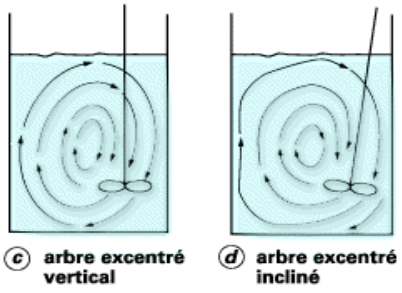


Figure 7 : Effet observé lors de l'inclinaison de l'arbre (tige + pale) pendant l'homogénéisation.

Le fait de placer deux hélices, l'une au dessus de l'autre, sur la même tige contribue également à une meilleure agitation.

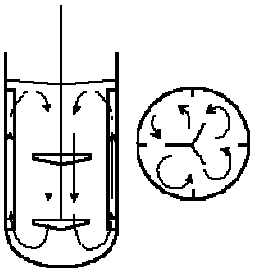


Figure 8 : Effet observé lors de l'installation d'une double hélice sur la tige du système d'homogénéisation.

12.2.2. Flacons destinés aux laboratoires d'analyses

Lors de la préparation de l'opération de prélèvement, si possible lors de la visite préliminaire, les libellés des points de mesure qui feront l'objet d'un prélèvement devront être définis entre l'ensemble des intervenants et commanditaires. Ces libellés seront reportés sur les feuilles de terrain ainsi que sur les flacons destinés au laboratoire.

12.2.2.1. Type de flaconnage

Les flacons nécessaires sont choisis en fonction des paramètres à rechercher. Il faut donc que le laboratoire fournisse les flacons adaptés (nature et volume) pour chaque opération, ainsi que éventuellement les conservateurs et réactifs qu'ils contiennent.

Les flacons font partie intégrante du système qualité et du système d'accréditation, et font donc l'objet de contrôles réguliers par le laboratoire qui doit s'assurer de leur qualité. Le laboratoire doit en particulier vérifier l'absence de polluants dans le flaconnage mis en œuvre (réalisation de blanc de flacon).

D'une manière générale, les flacons sont choisis, en s'appuyant sur les normes spécifiques en vigueur et le guide AQUAREF sur les prélèvements en cours d'eau (Cf. Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques – Aquaref, 2011), comme suit :

- MES, COT, COD, DCO :

.Flacons en verre ou plastique prétraités.
.Bouchons inertes ou bouchons préalablement lavés contenant une capsule en polymère perfluoré.

- Micropolluants organiques :

. Flacons en verre brun, prétraités (calcinés 8h à 550°C ou rincés au solvant).
. Bouchons inertes ou bouchons préalablement lavés contenant une capsule en polymère perfluoré ou une feuille de papier aluminium.

- Métaux (hors mercure) :

. Flacons en polyéthylène, lavés à l'acide
. Bouchons en polyéthylène haute densité

- Mercure :

. Flacons à col droit en verre borosilicaté, en quartz, en perfluoroalkoxy (PFA ou FEP).
. Privilégier les bouchons avec une capsule en polymère perfluoré ou en Téflon.

Le détail des flaconnages et conditions de conservation pour chacune des molécules ou familles de molécules recherchées est présenté dans un tableau en annexe 3.

12.2.2.2. Remplissage des flacons

Les flacons devront être remplis comme suit :

- A ras bord : Micropolluants organiques, DCO, COT, COD et organoétains.
- Partiellement : Métaux, Mercure, MES.

Ces consignes doivent être données à l'opérateur de terrain par le laboratoire.

12.2.2.3. Identification des flacons

L'opérateur de prélèvement devra identifier clairement chacun des flacons en mentionnant le site le libellé du site de prélèvement, éventuellement son code SANDRE, le type de point de mesure-échantillonnage, le libellé du point mesure-échantillonnage, la date et l'heure de début et de fin du cycle d'échantillonnage.

Les différents types de points de mesure existants pour les stations d'épuration collectives et les sites industriels sont décrits dans les documents du SANDRE (http://sandre.eaufrance.fr/). Se référer aux types de points définis dans les documents du SANDRE permet d'uniformiser la codification des points en fonction de leur positionnement et de la nature du flux, ce qui facilite la compréhension par tous ainsi que les échanges de données.

Les types de points pour les stations d'épuration collectives et les sites industriels sont décrits dans les documents du SANDRE :

- Pour les stations collectives :

Fascicule : « *Scénario d'échange des données. Autosurveillance des systèmes de collecte et de traitement des eaux usées* » (Points réglementaires ; Points logiques voire physiques en fonction de la précision).

- Pour les sites d'activités (sites industriels) :

Fascicule : « *Présentation des données. Suivi des flux industriels* » (Localisations globales des points de mesure).

12.2.3. Prétraitement des échantillons

Le « prétraitement » d'un échantillon est défini comme toute action effectuée *in situ* sur l'échantillon par l'opérateur de prélèvement en plus des actions d'ajouts de conservateurs ou de distribution des sous-échantillons dans les flacons mis à disposition. Dans la mesure où les conservateurs sont ajoutés au préalable par le laboratoire d'analyse dans les flacons mis à disposition, l'ajout de conservateur n'est pas considéré comme une étape de « prétraitement » de l'échantillon.

Du point de point vu réglementaire, aucun prétraitement des échantillons n'est obligatoire. Les différents éléments normatifs ne l'imposent pas, ni le recommandent.

Toute action sur les échantillons doit être réalisée dans la mesure du possible au sein d'un laboratoire. Ce n'est que parce que le prétraitement s'avérerait indispensable qu'il pourra être réalisé dans des conditions non idéales, augmentant le risque de contamination des échantillons. Aussi, si la réalisation d'un prétraitement sur site s'avère indispensable, il doit être préparé en amont (Cf. visite préliminaire), en étroite collaboration avec le laboratoire.

Le laboratoire en charge des analyses ne doit pas solliciter l'organisme prestataire du prélèvement pour effectuer d'éventuels prétraitement et/ou manipulations sur l'échantillon, sauf dans des cas bien précis et indispensables pour garantir la qualité des résultats d'analyses. Dans tous les cas, les opérations de prétraitements seront assurées uniquement après entente explicite, voire formalisée, entre le laboratoire et l'organisme préleveur. Le laboratoire devra alors fournir les protocoles précis de prétraitement ainsi que le matériel nécessaire.

Il est important de rappeler que toute action de prétraitement *in situ* sur l'échantillon est sous la responsabilité du prestataire en charge du prélèvement, même si celui-ci a été demandé par le laboratoire.

En général les prétraitements sur site peuvent être nécessaires dans les quatre cas suivants :

- Bloquer les évolutions de l'échantillon en raison des réactions biologiques ;

- Etudier la répartition de polluant entre la phase dissoute et la phase particulaire. Alors un prétraitement de l'échantillon par filtration peut être nécessaire. Par exemple, la répartition dissous / particulaire de nombreux métaux évolue très rapidement et implique donc que la filtration soit réalisée au plus tôt (< 24h) ;

- Nécessité de baisser les limites de quantification des analyses de micropolluants sur la phase particulaire qui requiert parfois un prétraitement des échantillons. Par exemple, dans le cas de certains micropolluants organiques, un volume supérieur au volume normalement nécessaire pour une analyse peut être filtré sur site afin de collecter une masse plus importante de matières en suspension.

Difficultés rencontrés pour le prétraitement

De nombreuses difficultés opérationnelles peuvent être rencontrées lors de la mise en œuvre d'un prétraitement *in situ*.

L'une des principales difficultés est liée à la formation du personnel amené à réaliser cette opération. En cas de prétraitement, il doit être sensibilisé aux manipulations pour l'analyse de micropolluants et formé à la manipulation sur systèmes de filtration.

Le risque de contamination lors de cette étape est élevé et a des répercussions sur la qualité des résultats. Toutes les précautions et préconisations émises dans ce guide doivent être respectées lors de cette étape.

12.3. Vérification et conservation

12.3.1. Vérification de la chaîne d'échantillonnage : Blanc d'échantillonneur

La réalisation d'un blanc d'échantillonneur a généralement trois objectifs principaux :

- Evaluer la qualité des données qui sont produites sur les eaux résiduaires ;

- Contrôler la chaîne de prélèvement et conditionnement, y compris les consommables (tuyaux, bonbonne,…) et les pratiques mises en œuvre ;

- Contrôler l'efficacité du nettoyage appliqué aux éléments composants la chaîne d'échantillonnage et contrôler l'absence d'apports par les réactifs de nettoyage.

Si un blanc du système d'échantillonnage n'est pas réalisé régulièrement, l'organisme de prélèvement ne peut pas prouver ne pas contaminer l'échantillon par sa chaîne d'échantillonnage (matériels et pratiques).

Les substances à examiner en priorité pour les blancs sont : le COT (contamination résiduelle par des substances tensio-actives résultant par exemple d'un mauvais rinçage), le DEHP, le tributylphosphate, les alkylphénols (contamination surtout observée pour nonylphénol et dans une moindre mesure pour nonylphénol monoéthoxylé), les métaux (cuivre, zinc, mercure), les organoétains.

Il est difficile de faire réaliser des blancs très fréquemment ; le minimum pour l'organisme de prélèvement est d'en réaliser un tous les 6 mois. De plus, il faut faire réaliser des blancs d'échantillonneurs à chaque équipe d'agents préleveurs afin de tester les matériels **et** les pratiques.

Les données issues d'analyses de blanc de chaîne d'échantillonnage, sont des éléments importants qui permettent d'évaluer si les données analytiques produites sont de bonne qualité. Ces informations pourront être demandées par le donneur d'ordre.

Remarque : Certains laboratoires fournissent de l'eau déminéralisée pour la réalisation du blanc de prélèvement. Son utilisation dans les échantillonneurs à bol à dépression peut conduire à des dysfonctionnements (gestion des sondes résistives) et peut entraîner la détérioration du matériel (voir alternative dans le parag. suivant).

12.3.1.1. Protocole de réalisation d'un blanc de prélèvement

Ce protocole détaille les étapes à appliquer pour vérifier que la chaîne d'échantillonnage /conditionnement ne modifie pas la composition de l'échantillon prélevé. La chaîne d'échantillonnage/conditionnement comprend ici un échantillonneur automatique et son flacon en verre, un système d'homogénéisation mécanique et une pompe pour la distribution.

Matériel nécessaire :

- échantillonneur automatique nettoyé, y compris tuyau et bol ;
- système d'homogénéisation mécanique avec pâle nettoyée (selon protocole décrit au paragraphe 12.2.1) ;
- 2 flacons collecteurs en verre, nettoyés (selon protocole décrit au paragraphe 12.1.6.2 ;
- 20 L d'eau exempte en micropolluants (p. ex. Eau d'Evian en bouteille verre si analyse du DEHP ; ou si utilisation d'un préleveur à bol à dépression).

Manipulation :

- Remplir un flacon en verre propre avec de l'eau exempte en micropolluants, et y plonger le tuyau de prélèvement préalablement lavé à l'intérieur (cf. 12.1.6.2) et dont l'extérieur aura été nettoyé sur la longueur prévue pour être plongée dans l'eau à prélever (p. ex. 50 cm).
- Placer un flacon en verre propre dans l'échantillonneur automatique, et y plonger le tuyau de déversement ;
- Déclencher un cycle de prélèvements automatiques de façon à disposer d'un volume déversé suffisant pour les analyses chimiques et le rinçage des flacons à remplir pendant une durée de 3 heures minimum ;
- En fin de cycle de prélèvement, dans le flacon rempli, placer le système d'agitation mécanique ainsi que le tuyau (et la pompe ou le siphon) permettant le remplissage des flacons destinés aux laboratoires d'analyses ;
- Compléter les flacons destinés aux laboratoires d'analyses ;
- Ne pas oublier de réaliser les analyses sur l'eau exempte de polluants avant passage dans l'échantillonneur, pour pouvoir comparer les résultats d'analyses avec la même eau passée dans la chaîne d'échantillonnage / conditionnement.

Des retours d'expérience ont montré que la réalisation d'un blanc d'échantillonneur sur site pouvait engendrer la contamination de l'eau utilisée exempte de micropolluants du fait de l'air ambiant. Il est donc conseillé de réaliser des blancs d'échantillonneur soit préalablement au laboratoire, soit en prenant toutes les précautions nécessaires sur les sites où l'on peut soupçonner la présence de composés potentiellement contaminants dans l'air ambiant (ex. : sites chimiques, pétrochimiques, sidérurgiques,…).

12.3.1.2. Traitement des données issues du blanc « échantillonneur »

Il faut comparer les valeurs de concentrations en micropolluants avant et après passage dans la chaîne d'échantillonnage/conditionnement. Si, pour un micropolluant donné, le niveau du blanc de prélèvement, incluant l'incertitude, est supérieur à la LQ, le blanc n'est pas satisfaisant.

Dans certains cas particuliers, des conditions spécifiques d'acceptation des blancs ont été émises par le groupe de travail, pour ne pas rejeter trop de données pour des substances dont on sait qu'il est très difficile de les analyser. Les règles suivantes ont été émises et doivent encore être étayées :

- Dans le cas de faibles concentrations en substances dans les effluents à caractériser, le blanc peut être acceptable si $[C]_{effluent}/[C]_{blanc} > 10$, et $[C]_{blanc}/LQ < 5$;

- Pour certaines substances (4-tert-butylphénol, DEHP), le blanc de prélèvement doit être comparé au blanc de laboratoire. Il ne doit pas s'ajouter à celui-ci.

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

Chaque équipe d'agents préleveurs doit réaliser des blancs d'échantillonneurs. La fréquence de réalisation de ce type d'opération est de 6 mois *a minima*, la fréquence peut être plus élevée, la qualité et la fiabilité des données n'en seront qu'améliorées.

12.3.2. Vérification des conditions environnementales : Blanc d'atmosphère

Partie non encore développée, en attente des conclusions des SGT.

12.3.3. Délai de réception au laboratoire, conditions de transport et de conservation des échantillons

L'objectif de la conservation est de préserver l'intégrité de la composition de l'échantillon en limitant sa dégradation et l'adsorption sur les parois. La répartition dissous/particulaire est généralement difficile à conserver autrement que par le froid appliqué pendant 24 h maximum.

On entend par « conservation », l'absence d'évolution d'un échantillon entre la fin de l'étape de conditionnement sur site jusqu'à la mise en analyse au laboratoire.

Les échantillons doivent être réceptionnés au plus tard 24 heures après le conditionnement sur le terrain.

Après concertation et pour des raisons de sécurité du personnel préleveur, de logistique, de risque de contamination et de qualité des conservateurs, l'ajout des agents de conservation sera réalisé préférentiellement au laboratoire dès réception des échantillons. Néanmoins pour certains besoins des réactifs seront utilisés sur site.

12.3.3.1. Du terrain au laboratoire

Le délai maximal à respecter entre la fin du programme d'échantillonnage et la réception des échantillons au laboratoire est de 24 heures.

Pour leur transport les échantillons seront placés dans une enceinte réfrigérée, ou isotherme le cas échéant, capable de maintenir une température entre 2 et 8 °C (5 ± 3°C en enceinte réfrigérée) quelque soit la température extérieure. La température de l'enceinte devra être régulée. L'utilisation d'un système d'enregistrement en continu de la température dans l'enceinte de transport est fortement recommandée.

Si le délai maximal ne peut pas être respecté entre la fin du prélèvement et la réception au laboratoire alors :

- L'organisme de prélèvement devra étudier avec le laboratoire les moyens de conserver, au mieux et selon les règles édictées par les normes, les échantillons prélevés. Le laboratoire donnera les consignes et fournira les flacons, avec le cas échéant, les réactifs nécessaires au prétraitement ou à la conservation ainsi que les flacons en vue de la réalisation de blanc de réactif. Des précautions seront émises par le laboratoire et les risques associés portés à la connaissance des utilisateurs de manière expresse (p. ex. Mettre une étiquette indiquant la nature du conservateur et les dangers associés) ;
- Le préleveur devra, dans certains cas, réaliser sur le terrain l'étape de prétraitement lors de la confection des échantillons ;
- Un blanc de réactif devra être réalisé au laboratoire afin de vérifier l'absence de contamination du conservateur ou du réactif ajouté.

Le détail des flaconnages et conditions de conservation pour chacune des molécules ou familles de molécules recherchées est présenté dans un tableau en annexe 3.

12.3.3.2. Au laboratoire

Un contrôle à réception des enceintes réfrigérées devra être réalisé par le laboratoire. Le laboratoire devra définir des critères d'acceptabilité des échantillons si la température de l'enceinte de transport dépasse 8°C. A noter que dans certains cas les effluents industriels peuvent présenter des températures élevées, il est donc impossible de maintenir l'enceinte de transport à une température inférieure à 8°C.

Le laboratoire devra conserver les échantillons à une température comprise entre 1 et 5°C.

Le laboratoire devra réaliser les opérations nécessaires de conservation des échantillons en ajoutant les stabilisateurs et réactifs appropriés. Il doit procéder également à la réalisation systématique d'un blanc de réactif/blanc de solvant, quel que soit le lieu où est réalisée la stabilisation.

Procédure d'ajout de conservateur lorsque les flacons sont remplis à ras bord :

Dès réception au laboratoire :

- Remise à température et homogénéisation de l'échantillon. Etape primordiale, notamment lors de présence de composés qui figent à la température de conservation recommandée (graisses, hydrocarbures,…). Si cette étape n'est pas respectée, les concentrations déterminées sont alors significativement inférieures à la réalité ;
- Transvasement ou prélèvement d'une petite partie de l'échantillon ;
- Peser le flacon après avoir retiré une partie de l'échantillon ; noter la masse ;
- Ajouter une quantité connue de l'agent de conservation (solvant, thiosulfate, acide) ;
- Tracer la quantité, la référence de l'agent de conservation ;

- Agiter vigoureusement ;
- Conserver l'échantillon prétraité destiné à l'analyse des micropolluants organiques, du COT, COD et de la DCO à 3 ± 2°C, à l'abri de la lumière pendant la durée maximale évaluée ;
- Conserver l'échantillon prétraité destiné à l'analyse des métaux et du mercure à température ambiante ;
- Peser le flacon vide au moment de l'analyse afin de connaître la prise d'essai exacte.

Le laboratoire devra communiquer au commanditaire les informations sur les délais de mise en analyse : dates de prétraitement, d'extraction,…

12.4. Représentativité de l'échantillonnage

12.4.1. Incertitudes liées aux échantillonneurs automatiques

Les travaux ont mis en évidence que deux mesurandes sont prépondérants dans l'incertitude globale de la chaîne d'échantillonnage :

- La vitesse d'aspiration,
- Le volume unitaire de prélèvement.

Pour chacun de ces deux mesurandes, il existe de nombreux facteurs qui peuvent être sources potentielles d'incertitudes. Afin de déterminer ces facteurs la méthode des 5M a été appliquée. Cette méthode consiste à répondre à 5 questions : quels sont les facteurs liés aux moyens, à la méthode, au milieu, à la matière et à la main d'œuvre qui influencent le résultat de mesurage ?

Les réponses à ces questions pour les deux mesurandes sont détaillées dans les figures 9 et 10.

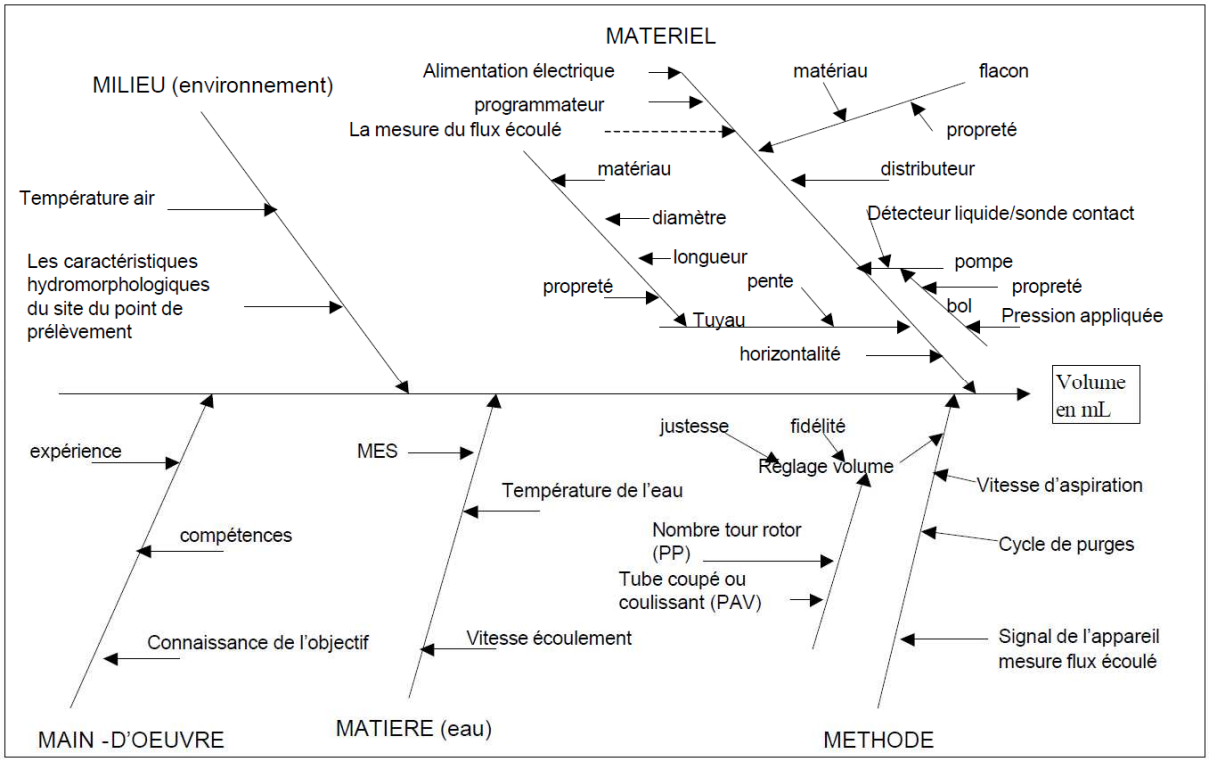


Figure 9 : Inventaire 5M des facteurs d'influence pour la détermination du volume de prise unitaire en ml.

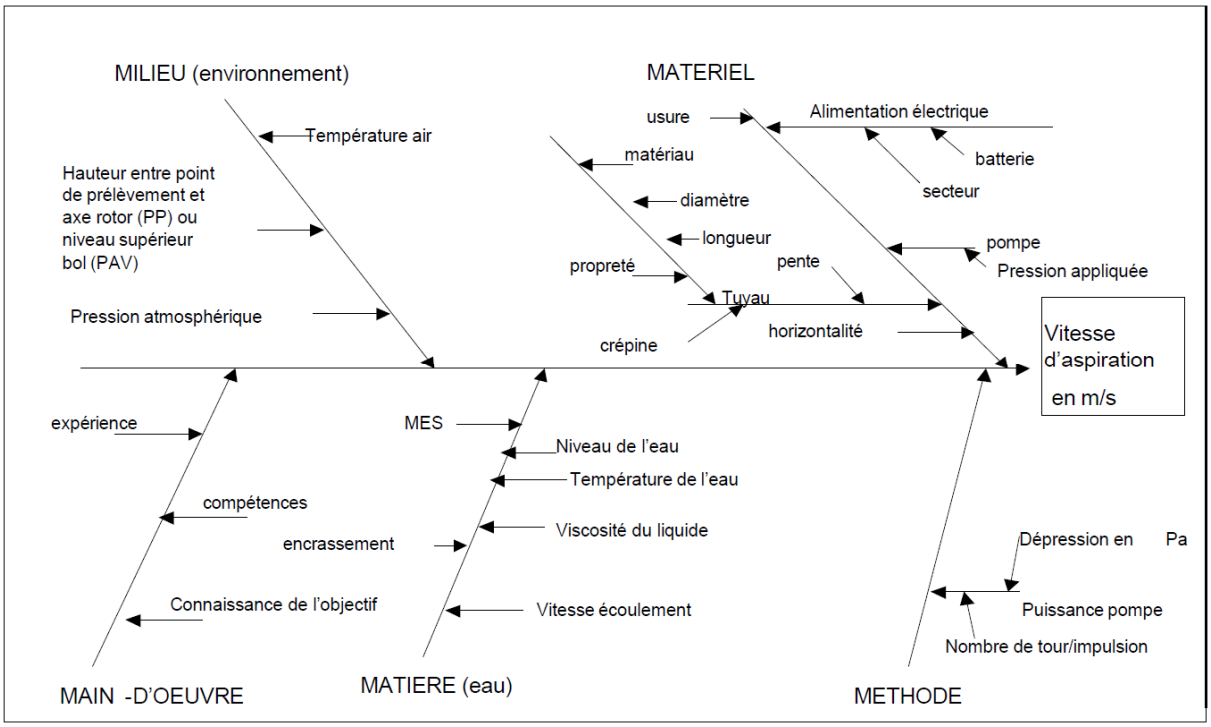


Figure 10 : Inventaire 5M des facteurs d'influence pour la détermination de la vitesse d'aspiration en m/s.

Les facteurs d'influences décrits ci-dessus n'ont pas encore été quantifiés. Des travaux doivent être menés pour les quantifier en réalisant des tests « grandeur nature » sous conditions contrôlées et en faisant varier un certain nombre de facteurs afin d'évaluer l'impact de chacun d'eux sur les deux mesurandes principaux.

On peut souligner l'importance du réglage et de la vérification du volume de prélèvement unitaire et de la vitesse d'aspiration. L'opérateur de terrain devra donc être très attentif au bon réglage du volume unitaire de prélèvement, que celui-ci est juste et répétable dans le temps. Une vérification sur au moins 3 essais est nécessaire (par ex. vérification à l'aide d'une éprouvette graduée de volume et avec des graduations adaptées au volume de la prise unitaire visé).

Il faut également s'assurer que la vitesse d'aspiration soit supérieure à 0,5 m/s, vitesse minimale exigée par les normes. Si la vitesse est inférieure, il y a un risque de ne pas prélever les matières en suspension de façon correcte.

Le mode d'échantillonnage qui présente le moins d'incertitude est l'échantillonnage à volume de prise unitaire fixe, supérieur à 70 ml, et asservi au volume écoulé. Ce mode est alors le plus juste en termes de représentativité des variations de concentrations et de quantité de liquide échantillonné proportionnelle au volume écoulé de l'effluent.

La position de l'orifice ou de la crépine du tuyau d'aspiration dans la colonne d'eau est un critère également important pour réaliser un échantillonnage représentatif. Le prélèvement doit se faire dans un milieu homogène et brassé, à un endroit où sont mélangés les éventuels flottants et les éléments qui sédimentent facilement.

Les résultats des opérations de réglages et de vérification de la chaîne de prélèvement doivent être consignés dans une fiche de terrain qui sera annexée au rapport de l'opération. Des photographies de point de mesure-échantillonnage et du matériel installé peuvent être prises pour illustrer l'opération dans le rapport. Cependant la prise de clichés doit toujours être explicitement autorisée par l'exploitant qui peut refuser pour des raisons de confidentialité ou de sécurité.

12.4.2. Cas du prélèvement pour recherche des COHV

La question du prélèvement automatique par système de pompe à vide asservi au volume écoulé a été posée pour la détection et la quantification des COHV (ex. : benzène, 1.2-dichloroéthane, dichlorométhane, trichlorométhane, tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthyléne, trichloroéthyléne) ; les prélèvements par pompe péristaltique ou les prélèvements ponctuels ont été privilégiés par certains membres des SGT.

Suite aux travaux expérimentaux menés dans le cadre des SGT sur des eaux résiduaires brutes, on peut conclure qu'il n'y a pas de différences significatives pour les résultats obtenus sur les substances quantifiées, en fonction du type d'échantillonneur choisi (PP ou PAV), ou même de prélèvements manuels ponctuels. Les conclusions sont les mêmes pour les différents modes de conditionnement. On peut expliquer cette absence de pertes de substances volatiles par la présence de matière organique dans les eaux usées brutes qui maintient les substances en solution, qui ne sont alors plus disponibles au stripping.

Sur de l'eau traitée, même sans résultats expérimentaux, on peut penser qu'étant donné le traitement subi par l'effluent (chute d'eau, reprise, aération,…), l'agitation supplémentaire créée par l'étape de prélèvement est négligeable sur la volatilisation des COHV qui restent dans l'effluent en fin de traitement.

En conclusion, les actions de pompage et d'homogénéisation ne modifient pas la composition en substances volatiles des échantillons d'eaux résiduaires lors de l'échantillonnage ou du conditionnement en rejet canalisés, que ce soit sur eau brute ou sur eau traitée.

12.4.3. Cas des substances rejetées de façon ponctuelle

Pour les substances rejetées très ponctuellement (ex. : composés iodés) et dans le cas d'installation de petite taille, il n'y a pas de solution type ou idéale. Il est nécessaire d'augmenter la fréquence du prélèvement.

Une des solutions envisageable est de prélever en continu en fonction du débit instantané. Cette configuration n'est jamais proposée par les constructeurs, car ceci impliquerait un volume très important du récipient de collecte, puisqu'il est nécessaire d'appliquer une vitesse minimale d'aspiration et un volume minimal de prélèvement.

Pour ce type de problématique, on peut se référer dans le cas des eaux usées brutes aux propositions de la publication de Ort et al. (2010).

12.4.4. Cas des rejets par temps de pluie

La réalisation d'échantillonnage par temps de pluie peut être demandée dans différents cas :

- Echantillonnage d'un déversoir d'orage ;
- Echantillonnage d'un by-pass en entrée de station d'épuration ;
- Echantillonnage d'un réseau d'assainissement collectif unitaire ;
- Echantillonnage d'un réseau pluvial (d'un site industriel ou d'un réseau collectif séparatif) ;
- Etc.

Pour l'échantillonnage par temps de pluie, on peut choisir, selon l'objectif de l'étude, de réaliser les prélèvements de façon plus fréquente au début de l'épisode pluvieux en raison du lessivage des surfaces et des réseaux qui représente une grande part du flux de pollution. Ils peuvent être ensuite espacés dans le temps.

L'influence du choix du pas de temps de prélèvement sur les résultats est mal connue. La principale difficulté porte sur la détection du début de l'événement pluvieux, donc sur le moment du

démarrage des prélèvements. Celui-ci peut-être assuré par une action humaine ou par une combinaison de mesures de différents paramètres caractéristiques d'un effluent conséquence de précipitations (débit, conductivité, pluviométrie). Cette solution nécessite la mise en place d'une centrale d'intégration et de commande conditionnelle de l'échantillonneur, que parfois certains appareils de prélèvement permettent.

12.5. Utilisation des systèmes d'échantillonnage à demeure sur les sites

Il n'y a actuellement aucun élément robuste pour affirmer qu'il ne faut pas utiliser le matériel d'échantillonnage installé à demeure sur les sites (ex. : outils d'autosurveillance des stations d'épuration ou des industriels) pour réaliser des campagnes dédiées à la recherche des micropolluants. Néanmoins, si certains principes de bases ne sont pas respectés, cela peut engendrer des contaminations des échantillons. Il faut être sensibilisé au fait que la chaîne d'échantillonnage peut être une source de modification des concentrations des échantillons, et qu'il est nécessaire de prendre des précautions pour prévenir les risques de contamination. Il est également nécessaire de modifier certaines parties du matériel pour qu'elles soient compatibles avec la recherche des micropolluants.

Les risques dépendent des propriétés des substances recherchées et de leur niveau de concentration (plus de risque pour les substances présentes à de faibles concentrations), ainsi que de la nature et de la propreté des matériaux utilisés.

Les interactions possibles sont :

- l'**adsorption / fixation** qui peut entraîner des pertes de composés et/ou créer ensuite des risques de contamination, comme par exemple pour les métaux sur le verre ou les composés organiques sur les matières plastiques ;
- La **désorption / relargage** qui entraîne une contamination (ex. : pour les phtalates qui composent les éléments plastifiés) comme dans le cas des tuyaux contaminés par un échantillon précédent et non nettoyés ou bien ceux colonisés par un biofilm organique.

Si une pompe péristaltique est utilisée, la portion de tuyau d'écrasement (en silicone) s'abrase avec le cisaillement, ce qui crée des sites où les substances peuvent s'adsorber et être relarguées ensuite. De même, des débris de tuyaux en silicone peuvent se retrouver dans l'échantillon, d'où l'importance d'utiliser du matériel récent, et de changer régulièrement les pièces d'usure.

Dans le cas de l'utilisation d'un échantillonneur automatique présent sur STEP, il est nécessaire de disposer d'un volume d'échantillon allant de 10 à 25 litres ; ce grand volume est difficile à obtenir sur les STEP soumises à autosurveillance fréquente (journalière par ex), car les échantillons sont souvent collectés et réservés pour les analyses des paramètres majeurs :

- Pour les grosses installations (analyse journalière demandée en autosurveillance), il est donc nécessaire d'utiliser un échantillonneur automatique supplémentaire ;
- Pour les autres installations, l'utilisation d'un échantillonneur automatique déjà en place est possible à condition de l'équiper au minimum : d'un tuyau Téflon, d'un récipient de volume et de nature adaptée aux substances recherchées (verre ou plastique), et d'appliquer la procédure de nettoyage décrite dans ce document à toutes les parties en contact avec l'échantillon ;

Quelques précautions importantes sont rappelées dans le but de garantir la qualité des données produites et ne pas compromettre l'application des méthodes analytiques coûteuses ainsi que les conclusions qui en découlent :

- Former les opérateurs aux particularités de ce type de prélèvements (protocoles, précautions …) ;

- Intégrer la forte contrainte du volume minimal nécessaire aux laboratoires d'analyses. Pour la recherche de plusieurs familles sur les phases dissoutes et particulaires, 10 à 25 litres sont des volumes couramment nécessaires ;
- Assurer un mélange mécanique continu et efficace pour permettre une homogénéisation suffisante des MES lors de la répartition de l'échantillon dans les flacons destinés aux laboratoires (sous échantillons) ;
- Envoyer les échantillons à analyser dans des flacons fournis exclusivement par les laboratoires d'analyses. En effet la qualité des flacons fournis est testée régulièrement par le laboratoire qui est responsable de la neutralité des flacons fournis vis-à-vis de l'échantillon ;
- Pour la réalisation de plusieurs opérations de prélèvement successives sur différents points d'échantillonnage, les tuyaux doivent être impérativement dédiés à un type de point de prélèvement (entrée ou sortie). Ils doivent être changés régulièrement et rincés abondamment à l'eau pour éviter le relargage (ex. : DEHP), notamment lors de la première utilisation ;
- Réaliser régulièrement des blancs de prélèvement pour évaluer l'influence de la chaîne de prélèvement/conditionnement.

Certaines précautions sont à moduler en fonction des substances recherchées. Ces recommandations doivent faire l'objet de formation de façon à confier les prélèvements à du personnel compétent.

12.6. Externalisation de l'échantillonnage : précautions et organisation spécifiques

12.6.1. Eléments indispensables

Outre la visite préliminaire (Cf. paragraphe 9.1.), les éléments que le donneur d'ordre doit exiger dans le cahier des charges et que le prestataire doit s'engager à respecter ou à fournir sont :

- La description détaillée des protocoles de mesure, d'échantillonnage, d'homogénéisation, de conditionnement et de transport. De même l'origine des différents appareils utilisés et la responsabilité de la fourniture des consommables et flacons doivent être clairement détaillées dans les documents contractuels ;

- L'indication des volumes minimaux d'échantillons à fournir pour les phases qui auront été choisies d'analyser (brute, ou dissous et particulaire séparément après filtration) ;

- Les résultats des blancs de prélèvement réalisés régulièrement selon une procédure prédéfinie ; ou le cas échéant la réalisation d'un blanc spécifique à l'opération si le donneur d'ordre veut prendre des précautions supplémentaires ;

- La description du format de rendu des résultats comprenant :

  - les limites de quantification adaptées à la matrice (en distinguant eau résiduaire brute ou traitée le cas échéant)
  - l'estimation de l'incertitude d'analyse
  - les valeurs mesurées sur les blancs analytiques (les blancs de prélèvements sont traités comme des échantillons)
  - les dates de mise en analyse

- La description du format de rendu des résultats de mesures et d'analyses : format numérique ou papier ;

- les rôles et responsabilités de chacun des acteurs qui doivent être inscrites de manière explicite en cas de sous-traitance d'une partie de l'opération, notamment entre laboratoire et opérateur de prélèvement ou entre laboratoires.

12.6.2. Critères de choix du prestataire extérieur

Lors de la comparaison des réponses aux appels d'offre, il est difficile d'avoir tous les éléments permettant de juger de la qualité des réponses, et en particulier d'évaluer la bonne réalisation de l'échantillonnage et du conditionnement.

Pour aider les établissements publics, les collectivités et les industriels à juger précisément des propositions, les protocoles détaillés et les modes opératoires des différentes phases doivent être exigés (prélèvement/échantillonnage, conditionnement, transport…) dans le cahier des charges ou dans la réponse à l'appel d'offres. Même si cela reste difficile, les détails fournis doivent permettre de juger si la démarche mise en œuvre est en adéquation avec les objectifs et si elle est conforme aux bonnes pratiques. Ces détails permettent de détecter les réponses minimisant le coût d'intervention au détriment de la qualité des résultats.

Dans le cas d'une offre dans laquelle plusieurs acteurs interviennent (sous-traitance de l'analyse de certaines substances ou d'une autre partie de la prestation), il est important d'exiger d'avoir un seul et unique interlocuteur face au commanditaire, tout en prenant soin de définir les responsabilités de toutes les parties prenantes.

La mise en place systématique d'éléments de traçabilité lors d'une opération d'échantillonnage est un moyen d'assurer et de structurer les échanges entre agents préleveurs, analystes et donneurs d'ordre. Par exemple, pour un analyste, savoir la nature et la provenance d'un échantillon va lui permettre de mieux le prendre en charge et de faciliter la validation des résultats (ex. : entrée/sortie de station d'épuration ; blanc de prélèvement). Améliorer la traçabilité est également un moyen d'obtenir d'évaluer la qualité des prestations (ex. : suivi de l'étalonnage des appareils, date de mise en analyse, suivi des températures de transport et de stockage, suivi de la maintenance et du nettoyage des matériels employés…).

13. TRAITEMENT ET INTERPRETATION DES DONNEES PRODUITES

Les résultats de mesure (*in situ*) et d'analyses (laboratoire) doivent toujours être replacés dans leur contexte d'acquisition.

L'interprétation des résultats doit se faire au regard du site, de ses caractéristiques, des évènements qui se sont éventuellement produits sur la chaîne de mesure-échantillonnage ou sur le site durant l'opération, des évènements météorologiques…

Les résultats doivent également être confrontés aux objectifs initiaux et notamment au besoin de décrire et comprendre un phénomène réel et grandeur nature à partir d'un échantillonnage spatial et temporel. Dans la plupart des cas rencontrés dans le cadre de ce document il s'agit des objectifs suivants : évaluer des flux de micropolluants en fonctions de différentes conditions (météorologie, intrants, type de production, performance épuratoire…).

14. CONCLUSION

L'opération de mesure et d'échantillonnage s'inscrit toujours dans une problématique plus large et doit être conçue de telle sorte qu'elle apporte des éléments qui concourent à répondre à cette problématique. Dans tous les cas, les options choisies doivent contribuer à :

- Améliorer la fiabilité,
- Améliorer la reproductibilité,
- Améliorer la comparabilité des résultats dans le temps et l'espace,
- Diminuer les aléas,
- Diminuer les erreurs et les incertitudes.

La recommandation première est qu'il est essentiel que l'opération d'échantillonnage soit réalisée lors de conditions représentatives des phénomènes que l'on cherche à décrire. L'échantillonnage, en tant que première étape, conditionne l'ensemble des résultats, c'est pour cela que sa réalisation selon les règles de « bonne pratique » est primordiale. C'est également pour cela qu'elle doit être confiée à des personnes formées et expérimentées.

Etant donné la diversité des situations rencontrées sur le terrain, les nombreuses précautions à prendre et les différentes techniques à appliquer, les opérations de mesure et d'échantillonnage font appel à des compromis. Cependant le respect d'un certain nombre de règles est indispensable lors des étapes d'échantillonnage, d'homogénéisation et de transport, comme l'a détaillé ce guide :

- La préparation concertée entre tous les intervenants de la campagne d'échantillonnage,
- L'élaboration d'une stratégie d'échantillonnage,
- La collecte d'un volume suffisant pour la réalisation des analyses,
- L'utilisation de matériaux compatibles avec la préservation de la composition de l'échantillon,
- Le lavage et le nettoyage les éléments en contact avec l'échantillon de manière rigoureuse et selon les procédures adéquates,
- L'homogénéisation mécanique, selon la procédure décrite, de l'échantillon à conditionner,
- L'utilisation de flacons adaptés aux types d'analyses à réaliser,
- Le respect des conditions et délais de transport des échantillons,
- La réalisation régulière de blancs d'échantillonneur, d'atmosphère et de réactif.

De la préparation de l'opération jusqu'au rendu des résultats, il faut constamment garder en tête l'objectif de la démarche, afin de prendre les bonnes décisions et choisir les bonnes options en cas de modifications des conditions préalablement définies suite à la visite préliminaire. L'importance de cette opération nécessite une préparation rigoureuse et une coordination étroite entre tous les intervenants : administrations, commanditaires, commerciaux répondant aux appels d'offres, agents préleveurs, analystes.

BIBLIOGRAPHIE

Echantillonnage

Agence de l'eau RM&C - INSA de Lyon (2010). Optimisation des stratégies d'échantillonnage des eaux résiduaires industrielles et urbaines, Agence de l'eau RM&C - INSA de Lyon, 26 p. http://www.eaurmc.fr/espace-dinformation/guides-acteurs-de-leau/mesurer-la-pollution-de-leau-et-des-milieux-aquatiques.html

Ort C., Lawrence M., Eckermann J., Joss A. (2010). Sampling pharmaceuticals personal care products (PPCPs) illicit drugs wastewater systems: are your conclusions valid ? Critical review. Environmental Science and Technology, 44(16), 6024-6035.

FD T90-523-2 (2008). Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 2 : prélèvement d'eau résiduaire. Norme AFNOR, 21 p.

NF EN ISO 5667-3 (2004). Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 3: lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau. Norme AFNOR, 48 p.

Guide inter-agences (1996). Guide de l'autosurveillance des systèmes d'assainissement. Guide Inter-Agences n°50, 150 p.

Homogénéisation

Roustan M., Pharamond J.C., Liné, A. (1999). Agitation, Mélange - Concepts théoriques de base. Techniques de l'ingénieur, J3800, 22 p.

Roustan M. (2005). Agitation. Mélange - Caractéristiques des mobiles d'agitation. Techniques de l'ingénieur, J3802, 13 p.

Rapports AQUAREF

AQUAREF (2011) - Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques - Opérations d'échantillonnage en cours d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental version.

Choubert J.M., Coquery M. (2010). Rapport des groupes de travail sur l'échantillonnage des rejets canalisés. Action 13 : Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques, Cemagref, 32 p.

Choubert J.M., Coquery M. (2009). Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement - Actes et synthèse du séminaire du 21 nov 2008. Cemagref, 19 p. et annexes.

Journée d'échanges « pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants émergents et prioritaires en assainissement collectif et industriel, organisée par l'agence de l'Eau Loire-Bretagne sous l'égide d'AQUAREF, Orléans, le 18 Novembre 2011.
http://www.aquaref.fr/journee-de-restitution-et-echange-pratiques-echantillonnage-et-de-conditionnement

- Coquery M. Présentation du contexte et l'indispensable maîtrise de la qualité de l'étape de prélèvement.
- Choubert J.-M., Crétollier C., Coquery, M. Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage du matériel de prélèvement. Compromis.
- Choubert J.-M., Crétollier C., Coquery, M. Les blancs de prélèvement et les procédures de vérification.
- Lepot B. L'homogénéisation lors du conditionnement.
- Lepot B. La conservation des échantillons avant analyse.
- Gasperi J. La faisabilité des prétraitements des échantillons sur site.
- Eymery F., Choubert J.-M., Lepot B., Gasperi J., Lachenal J., Coquery M. Présentation de la première version du guide technique intitulé Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel.
- Eymery F. La reconnaissance du métier de préleveur – Le nouvel arrêté agrément des laboratoires.
- Lepot B. Eléments d'organisation de l'essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement automatisé en rejet canalisé.

Textes réglementaires

Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées, 23 p.
http://www.bulletin-officiel.developpement-durable.gouv.fr
/fiches/BO201021/met_20100021_0100_0021.pdf

Communauté européenne (2008). Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. JO L 348 du 24.12.2008, 84 97.

Arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO5

Communauté européenne (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Journal officiel n° L 327 du 22/12/2000, 1 73.

Analyse

SANDRE : http://sandre.eaufrance.fr/
Scénario d'échange des données : Autosurveillance des systèmes de collecte et de traitement des eaux usées – Version 3.0

EN SAVOIR PLUS

www.**aquaref**.fr
www.**onema**.fr
www.**irstea**.fr
www.**ineris**.fr
www.**afnor**.org
www.eau-loire-bretagne.fr

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Tableaux

Tableau I : Liste des normes les plus utilisées pour les mesures de débit en canal ouvert.

Tableau II : Liste des normes les plus utilisées pour les mesures de débit en canal ouvert.

Tableau III : Comparaison des avantages et inconvénients des deux types d'échantillonneurs, pompe péristaltique vs. pompe à vide.

Tableau IV : Matériel nécessaire pour les étapes d'homogénéisation et de distribution

Tableau V : Comparaison des avantages et inconvénients des différents types de distribution dans les flacons destinés au laboratoire(s) d'analyse.

Figures

Figure 1 : La chaîne d'acquisition des données et la représentativité des phénomènes réels. Mesure de flux polluants et cohérence avec l'activité d'un site.

Figure 2 : Représentation d'un flux axial à obtenir lors de l'homogénéisation

Figure 3 : Présentation des 3 types de pales recommandés pour l'homogénéisation

Figure 4 : Schéma de l'installation mis en œuvre lors de la validation du système d'homogénéisation

Figure 5 : Emplacement des soutirages (H1, H2, H3, H4, H5) lors de la validation du système d'homogénéisation

Figure 6 : Effet observé lors de l'installation de contre-pales dans le récipient d'homogénéisation.

Figure 7 : Effet observé lors de l'installation d'une double hélice sur la tige du système d'homogénéisation.

Figure 8 : Effet observé lors de l'inclinaison de l'arbre (tige + pale) pendant l'homogénéisation.

Figure 9 : Inventaire 5M des facteurs d'influence pour la détermination du volume de prise unitaire en ml.

Figure 10 : Inventaire 5M des facteurs d'influence pour la détermination de la vitesse d'aspiration en m/s.

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Thématiques et objectifs SGT (Sous-Groupes de Travail).

Annexe 2 : Exemple des questions à se poser lors d'une de visite préliminaire de préparation et pour le suivi de l'opération d'échantillonnage.

Annexe 3 : Tableau de recommandations pour la conservation des échantillons.

Annexe 4 : Tableau de répartition des molécules hydrophobes / hydrophiles et affinité pour les phases.

Annexe 1 : Thématiques et objectifs SGT (Sous-Groupes de Travail)

	SGT 1	SGT 2	SGT 3	SGT 4	SGT 5	SGT 6	SGT 7	SGT 8	SGT 9
Sous-groupe thématique	L'homogénéisation lors du conditionnement ;	Les blancs de prélèvement et les procédures de vérification (cas préleveur apporté ou préleveur présent sur site);	Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage du matériel de prélèvement ; Compromis si recherche de plusieurs familles	La conservation des échantillons avant analyse.	Les incertitudes liées aux échantillonneurs automatiques : (volume prise d'essais, type de pompage, diamètre tuyaux, présence crépine, ...)	La faisabilité des prétraitements (filtration, extraction éventuelle) des échantillons sur site.	La formation des opérateurs de terrain. Elaboration d'un support de cours. Guide technique.	Techniques d'analyse des substances, Précautions et choix techniques, Limites, Eléments d'interprétation pour l'analyse critique de résultats fournis, Eléments pour juger les réponses aux appels d'offres, Prétraitement in-situ, Contrainte liée à l'analyse	Outils d'estimation des performances de traitement des substances : règles pour le calcul des rendements, intégration de l'estimation des incertitudes de mesure, intégration des limites de quantification pour les eaux et les boues
Objectif	Elaboration d'un protocole pour tests ultérieurs (2010)	Elaboration d'un protocole pour tests ultérieurs (2010)	tableau famille de substances vs. nature flaconnage et procédure de nettoyage	tableau de synthèse	essai avec plusieurs préleveurs -automatique > meme échantillons ? Et meme résultats d'analyses ?	protocole	transfert et diffusion des acquis (onema, paraclay)	échanges + synthèse	échanges + synthèse
façon de procéder	mise en commun des pratiques et contraintes	mise en commun des pratiques et contraintes	Mise en commun des pratiques + synthèse	mise en commun pratique des analystes	plan d'échantillonnage (2010) et essais à planifier (aquaref 2011)	mise en commun des pratiques des analystes	synthèse des acquis pour faire un support de cours	séminaire	séminaire
Temps à y consacrer	1 journée de réunion + 1/2 journée de rédaction	2 réunions + 1 journée de rédaction	2 réunions + 1 journée de rédaction	1 réunion + échanges de mails	2 réunions 2010 + 1 essai (2011)	1 réunion + échanges de mails	3 réunions + rédaction	1 journée + préparation	1 journée + préparation
Réunion réalisée	4 janv. 2010	7 déc. 2009	7 déc. 2009	4 janv. 2010	fin 2010 (plan d'échantillonnage)	fin 2010	fin 2010	fin 2010	fin 2010
Nombre d'inscrits (% du total)	11 (34 %)	12 (38 %)	15 (47 %)	10 (31 %)	11 (34 %)	10 (31 %)	13 (41 %)	20 (63 %)	20 (63 %)
Animateur	Ineris (B. Lepot)	Cemagref (J.-M. Choubert)	Cemagref (M. Coquery)	Ineris (B. Lepot)	LNE (J. Lachenal)	LEESU (J. Gasperi)	Agence de l'Eau Loire Bretagne (F. Eymery)	Ineris en collaboration avec le Cemagref	Cemagref

Annexe 2 : Exemple des questions à se poser lors d'une de visite préliminaire de préparation et pour le suivi de l'opération d'échantillonnage

Généralités – Connaissance du site

Objectif de l'opération (recherche réglementaire, étude,…) :

Nom de la station (collectivité – commune) ou de l'établissement

Adresse :

Tél :

Fax :

Mél :

Siret :

Code Sandre :

Code GIDIC :

Nom du responsable du site ou de l'établissement :

Nom du responsable de la station ou responsable environnement :

Si établissement industriel

Nature de l'activité principale : Code APE

Nature de(s) activités secondaire(s) : Code NAF
Code NAF
Code NAF

Rythme d'activité

Journalier

Hebdomadaire

Saisonnier / Annuel

Activités de nettoyage, vidange, désinfection des chaînes de production ? (Utilisation de produits concentrés ou « spéciaux »).

Epuration et rejets

Organisation des rejets, des différents réseaux, de l'épuration ?

Alimentation en eau : Origine de l'eau entrante ?

Plan de masse des réseaux : Eaux de procédés – Eaux pluviales – Eaux sanitaires (Détecter les origines potentielles de la pollution. Déterminer par la suite les points de mesure-échantillonnage possibles et judicieux).

Réseaux unitaires ? Séparatifs ?

Si industriel raccordé, nom de la STEP collective réceptrice (ou nom de la commune d'implantation de la STEP)

Si station d'épuration collective, des industriels sont-ils raccordés ?

Réactifs employés lors de l'épuration ? (Floculants, coagulants, sels métalliques…)

Autosurveillance

Existence d'une autosurveillance ?

Détail de la mesure de débit en place pour l'autosurveillance (organe de mesure, matériel de mesure et d'intégration, paramètres de fonctionnement).

Détail du dispositif d'échantillonnage en place pour l'autosurveillance et paramètres de fonctionnement.

Volume moyen journalier rejeté ?

Volume max journalier rejeté ?

Volume min journalier rejeté ?

Stratégie d'échantillonnage

Une recherche de micropolluants dans quel cadre ? Pour quels objectifs ?

Liste des substances à rechercher ? (Réglementaire + étude le cas échéant)

Volume nécessaire pour l'ensemble des analyses ?

Substances déjà retrouvées lors de précédentes recherches ?

Quand prélever (Période, plage horaire…) ? Ou prélever (Vision globale : au niveau du site, vision locale : au niveau du point) ? Détermination des points de mesure et d'échantillonnage en fonction de différents éléments.

Prise en compte des rejets sanitaires et pluviaux ?

Type d'asservissement ?
Déduction des flux entrants par les sources d'alimentation en eau ?

Point(s) de mesure au niveau de l'alimentation ?

Blanc de prélèvement ? D'atmosphère ?

Choix de la dénomination des points de prélèvement, en accord avec le donneur d'ordre. Ces dénominations sont à reporter fidèlement sur les feuilles de terrain, rapport d'études et flacons destinés aux laboratoires.

Conditions et matériels

Conditions d'accès à la zone où doit se dérouler l'opération (jours, heures, précautions, conditions) ?

Mesure de sécurité à prendre et matériel (EPI)

Personnes
Matériel
Site

Besoin habilitation aux risques chimiques ?

Besoin d'une Plan Prévention des Risques ?

Besoin d'un permis de feux (utilisation de sources d'énergie) ?

L'opération doit-elle se dérouler dans une zone ATEX ?

Besoin d'installation d'un organe de mesure de débit provisoire (type, dimension, matériau,…) ?

Type de sonde pour la mesure de la hauteur d'eau (débit) ?

Type d'échantillonneur nécessaire ?

Type et nature du flacon collecteur ?

Homogénéisation et partitionnement sur place ou au laboratoire d'analyse ? Existence sur le site d'un lieu approprié où l'homogénéisation et le conditionnement peuvent être réalisés ?

Liste du flaconnage en fonction des paramètres à rechercher (volume, nature).

Besoin de conservation des échantillons ?

Prétraitement à réaliser sur place ?

Conditions de transport des échantillons jusqu'au laboratoire (par l'organisme préleveur, par un transporteur, récupération par le laboratoire) ?

Durée du transport jusqu'à la réception par le laboratoire (ou jusqu'à la mise en œuvre des analyses ?)

Laboratoire d'analyse ? Coordonnées ?

Observations

L'opération d'échantillonnage s'est-elle correctement déroulée ? Est-elle valide ?

Existe-t-il des doutes sur la qualité de l'échantillonnage ?

Des évènements « anormaux » ont-ils eux lieu durant l'opération d'échantillonnage ? (Sur la production, sur le site, dans l'environnement du point d'échantillonnage, météorologiques,…).

Certains évènements peuvent-ils avoirs des conséquences sur les résultats d'un ou plusieurs paramètres recherchés ?

L'opération est-elle valide au regard des objectifs et de la stratégie d'échantillonnage ?

Annexe 3 : Tableau de recommandations pour la conservation des échantillons

Subtances	Propriétés des substances . hydrophobe (absorption sur les matrices solides) . hydrophile (préférence pour la phase aqueuse)	Type de flaconnage	Remplissage du flacon	Prétraitement de l'échantillon [1] Conservation au laboratoire (cf.Recommandations générales) si le délai de 24 h est respecté entre la fin du prélèvement et la mise en analyse	Durée de stockage après prétraitement *(à statuer avec le SGT 4)*	Sources des données : . Références AQUAREF (Fiches méthode) . Normes	Recommandations particulières émises par les membres du SGT 4
DCO		Recommandations générales Autre possibilité : Utilisation de flacon en plastique	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [3] [4] :** .Acidifier à 1<pH<2 avec de l'acide sulfurique	5 jours (après stabilisation) NF EN ISO 5667-3 : 1 mois (après stabilisation)	.NF EN ISO 5667-3 (juin 2004) .NF T 90-101 (février 2001) (Norme non validée sur les eaux usées)	
COT, COD		Recommandations générales Autre possibilité : Utilisation de flacon en plastique	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [4]:** .Acidifier à pH=2 avec de l'acide phosphorique, si une activité biologique est susceptible de se produire .Ne pas acidifier si la présence de substances volatiles (COV), conserver à 3±2℃ . Ou congeler à -20℃	7 jours 1 mois	.NF EN ISO 5667-3(juin 2004) .NF EN 1484 (juillet 1997) (Norme validée sur les eaux usées)	Si présence de COV suspectée, réaliser l'analyse dans les 8 h sans acidification préalable de l'échantillon (la perte de substances volatiles due à la libération de dioxyde de carbone peut minimiser les résultats si l'échantillon est acidifié)

MES		Recommandations générales Autre possibilité : .Flacons en verre blanc (conditions de prétraitement identiques aux conditions générales) . Flacon en plastique	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire :** .Ne pas ajouter d'adjuvant. .Ne pas congeler l'échantillon	48 h	.NF EN 5667-3 (juin 2004) .NFT 90 105-2 (janvier 1997) (Norme non validée sur les eaux usées) .NF EN 872 (juin 2005) (Norme non validée sur les eaux usées)	Les essais interlaboratoires organisés par BIPEA et AGLAE montrent que le paramètre MES est stable sur 3 jours Si durée de stockage > 3 jours, le préciser clairement dans le rapport d'essai et interprêter prudemment les résultats

HAP Anthracène Fluoranthène Naphtalène Acénaphtène Benzo[k]fluoranthène Phénanthrène Fluorène Pyrène Chrysène Benzo[ghi]pérylène Benzo[a]anthracène Dibenzo[ah]anthracène Indeno[1,2,3-cd]pyrène Benzo[b]fluoranthène Benzo[a]pyrène	Micropolluants organiques hydrophobes (0)	Recommandations générales	.Ne pas remplir à ras bord si l'eau à examiner doit subir une chloration (remplir uniquement jusqu'à l'épaulement)	**Dès réception au laboratoire (2)(3)(4):** . Ajouter le solvant d'extraction	24 h à 3 jours	.NF EN ISO 5667-3 (juin 2004) .NF T 90-115 (septembre 1988) (Norme non validée sur les eaux usées) .NF EN ISO 17993 (juillet 2004) (Norme non validée sur les eaux usées)	. Conserver tous les instruments utilisés et mis en contact avec les polluants (verrerie, pinces, filtres, tubes…) à l'abri de la lumière et de la chaleur. Ainsi, toute la verrerie utilisée pour extraire, conserver les échantillons et les extraits est ambrée ou enveloppée avec du papier aluminium . Minimiser toujours le temps entre le prélèvement et le conditionnement de l'échantillon. . La photoréaction de certains HAP peut entraîner une sous-estimation des concentrations initiales ; cette dernière peut cependant être réduite si les contenants des échantillons et des extraits sont opaques, ambrés ou recouverts de papier aluminium. . Problématique de l'anthracène : Lors du stockage, l'auto-réaction de l'anthracène peut avoir lieu avec la formation de sous-produits (anthracenedione et anthracenone). Ainsi, la concentration d'anthracène évaluée sera mineure et diminuera avec le temps de stockage.

Phtalates DEHP	Micropolluant organique hydrophobe (0)	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire :** . Ne pas réaliser de prétraitement	4 jours	.NF EN ISO 18856 (décembre 2005) (Norme validée sur les eaux usées) .EPA 3510C (décembre 1996) .EPA 3520C (décembre 1996)	
Diphényléthers bromés (BDE): .Tétrabromodiphényléther BDE 47 .Pentabromodiphényléther BDE 99 .Pentabromodiphényléther BDE 100 .Hexabromodiphényléther BDE 153 .Hexabromodiphényléther BDE 154 .Heptabromodiphényléther BDE 183 .Décabromodiphényléther BDE 209	Micropolluants organiques hydrophobes L'analyse ne sera à mettre en œuvre que sur la phase particulaire dès que la concentration en matières en suspension >50 mg/L	Recommandations générales	Recommandations générales	**.Dès réception au laboratoire** (2)(3)(4) **:** . Ajouter le solvant d'extraction	24 h à 3 jours	.Fiche MA_4_PBDE (mars 2009) .EPA 1614 (août 2007) .NF EN ISO 22032 (mai 2009)	

Organoétains : Tributylétain cation Dibutylétain cation Monobutylétain cation Triphénylétain cation	Micropolluants organométalliques hydrophobes [0]	**Conditionnement des flacons en verre et des bouchons :** - Flacons : agent nettoyant légèrement alcalin type Labwash extrar, calcination 8H à 500°C - Bouchons : rinçage à l'acétone - Feuille de papier aluminium : calcination 8H à 500°C .Eviter ou limiter au maximum l'utilisation de papier d'essuyage (certains papiers peuvent contenir des organoétains) **Conditionnement des flacons polypropylène :** - Nettoyage avec une solution d'acide nitrique	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [3][4] :** . Ajout du solvant d'extraction	24 h à 7 jours	.NF EN ISO 5667-3 (juin 2004) .NF EN ISO 17353 (décembre 2005) (Norme validée sur les eaux usées)	
Endosulfan (isomères α et β)	Micropolluant organique hydrophile	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [2][3][4] :** .Vérifier le pH et l'ajuster à 2 .Ajout du solvant d'extraction	24 h à 5 jours	.NF EN ISO 5667-3 (juin 2004) .NF EN 6468 (février 1997) (Norme non validée sur les eaux usées) .EPA 8081B (février 2007)	

Chlorophénols : 4-chloro-3-méthylphénol 2-chlorophénol 3-chlorophénol 4-chlorophénol 2,4-dichlorophénol 2,4,5-trichlorophénol 2,4,6-trichlorophénol pentachlorophénol	Micropolluants organiques hydrophiles	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [2][3][4] :** .Ajout du solvant d'extraction (dans norme 12673 pas d'ajout de solvant ; et dans 5667-3, acidifier à pH < 4 avec H_3PO_4 ou H_2SO_4)	2 jours	.NF EN ISO 5667-3 (juin 2004) .NF EN 12673 (mars 1999) (Norme validée sur les eaux usées)	
Alkylphénols : Nonylphénols NP1OE NP2OE octylphénols OP1OE OP2OE	Micropolluants organiques hydrophobes (0)	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [2][4] :** .Acidifier à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique Selon la méthode mise en oeuvre, l'ajout de solvant [3] sera réalisé ou non, l'information devra être fournie par le laboratoire	24 h à 14 jours	.NF EN ISO 18857-1 (novembre 2006) (Norme validée sur les eaux usées) .ISO 18857-2 (septembre 2009) (Norme validée sur les eaux usées) .ISO 24293 (juillet 2009) (norme validée sur les eaux usées)	

Alachlore	Micropolluant organique hydrophile	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire** [(2)(3)(4)] **:** .Vérifier le pH et l'ajuster entre 5 et 7,5 .Ajout du solvant d'extraction.	24 h à 3 jours	.NF EN 6468 (février 1997) (Norme non validée sur les eaux usées) .EPA 8081B (février 2007)	
ChloroalcanesC $_{10}$ - C_{13}	Micropolluant organique hydrophobe [(0)]	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire** [(3)(4)]**:**. Ajout du solvant d'extraction.	4 jours	.ISO/FDIS 12010 (juillet 2011)	

PCB PCB 28 PCB 52 PCB 101 PCB 118 PCB 138 PCB 138 PCB 153 PCB 180	Micropolluants organiques hydrophobes [0]	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [2][3][4] :** . Ajout du solvant d'extraction.	24 h à 5 jours	.NF EN ISO 5667-3 (juin 2004) .NF EN 6468 (février 1997) (Norme non validée sur les eaux usées)	

COHV : 1,2-dichloroéthane chlorure de méthylène (dichlorométhane) hexachlorobutadiène chloroforme tétrachlorure de carbone chloroprène 3-chloroprène (chlorure d'allyle) 1,1-dichloroéthane 1,1-dichloroéthylène hexachloroéthane 1,1,2,2-tétrachloroéthane tétrachloroéthylène 1,1,1-trichloroéthane 1,1,2-trichloroéthane	Micropolluants organiques hydrophiles	Recommandations générales **Autre recommandation pour les flacons :** . Fioles d'échantillonnage à système de couvercle serti, avec septum revêtu de polymère perfluoré ou d'aluminium . Bouchon adapté au système de dosage automatique d'espace de tête utilisé . Vérifier l'absence de COHV dans le contenant mis en oeuvre.	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [2][3][4] :** .Acidifier à 1<pH<2 avec de l'acide sulfurique	24 h à 5 jours	.NF EN ISO 5667-3 (juin 2004) .NF EN ISO 15680 (janvier 2004) (Norme non validée sur les eaux usées) .NF EN ISO 10301 (juillet 1997) (Norme validée sur les eaux usées)	BTEX : Des pertes de BTEX peuvent se produire pendant l'échantillonnage, le transport, le stockage et la préparation des échantillons en raison de l'évaporation et de l'entrainement gazeux. Pour cette raison, on recommande l'utilisation de flaconnage étanche adapté.

Chlorobenzènes : .hexachlorobenzène .pentachlorobenzène .1,2,3-trichlorobenzène .1,2,4-trichlorobenzène .1,3,5-trichlorobenzène .chlorobenzène .1,2-dichlorobenzène .1,3-dichlorobenzène .1,4-dichlorobenzène .1,2,4,5-tétrachlorobenzène .1-chloro-2-nitrobenzène .1-chloro-3-nitrobenzène .1-chloro-4-nitrobenzène .chlorotoluène	Micropolluants organiques hydrophiles sauf **pentachlorobenzène et hexchlorobenzène :** micropolluants organiques hydrophobes (0)	Recommandations générales **Autre possibilité de flacons :** . Fioles d'échantillonnage à système de couvercle serti, avec septum revêtu de polymère perfluoré ou d'aluminium . Bouchon adapté au système de dosage automatique d'espace de tête utilisé . Vérifier l'absence de COHV dans le contenant mis en oeuvre.	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire** (2)(3)(4) : .Acidifier à 1<pH<2 avec de l'acide sulfurique.	24 h à 5 jours	.NF EN ISO 5667-3 (juin 2004) .NF EN ISO 6468 (février1997) (Norme non validée sur les eaux usées) .NF EN ISO 15680 (janvier 2004) (Norme non validée sur les eaux usées) .NF EN ISO 10301 (juillet 1997) (Norme validée sur les eaux usées) .NF ISO 11423-1 (septembre 1997) (Norme validée sur les eaux usées)	

Triazines (Ex : Atrazine, Simazine, Trifluraline…)	Micropolluants organiques : Atrazine : hydrophile Simazine : hydrophile Trifluraline : hydrophobe [(0)]	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [(2)(3)(4)] :** .Vérifier le pH et l'ajuster entre 6 et 9 avec un acide minéral (ex : acide chlorhydrique, acide phosphorique ...) ou de l'hydroxyde de sodium Le volume de réactif ajouté doit être négligeable par rapport au volume prélevé . Ajout du solvant d'extraction	24 h à 5 jours	.NF EN ISO 10695 (juin 2000) (Norme non validée sur les eaux usées) .NF EN ISO 11369 (novembre 1997) (Norme non validée sur les eaux usées) .EPA 1699 (décembre 2007)	
Urées substituées (Ex : Diuron, isoproturon…)	Micropolluants organiques hydrophiles	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [(3)(4)]:** .Ajout du solvant d'extraction	24 h à 7 jours	.NF EN ISO 11369 (novembre 1997) (Norme non validée sur les eaux usées) .EPA 532 (juin 2000) .US Geological Survey National Water Quality Laboratory - Test method 2060-1 (2001)	
Métaux Nickel Plomb Arsenic Zinc Cuivre Chrome Cadmium Fer Vanadium	Métaux	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [(4)]:** . Stabiliser à l'acide nitrique (1<pH<2)	1 mois	.NF EN ISO 5667-3 (juin 2004) .NF EN ISO 15586 (mai 2004) (Norme validée sur les eaux usées) .NF EN 11885 (1998) (Norme validée sur les eaux usées) .NF EN ISO 17294 (2005) (Norme non validée sur les eaux usées)	

Mercure	Métaux	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [4] :** .Prétraitement à l'acide nitrique et au dichromate de potassium Ou . Prétraitement avec une solution de BrCl Selon la méthode mise en oeuvre, l'une des solutions sera rajoutée (les réactifs sont fournis par le laboratoire)	1 mois	.EPA 1631E (août 2002) .NF EN 12338 (octobre 1998) (Norme validée sur les eaux usées) .NF EN 1483 (juin 2007) (Norme validée sur les eaux usées)	
Tributylphosphate	Micropolluant organique hydrophile	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [3][4] :** . Vérifier le pH et l'ajuster entre 3,5 et 4,5 avec un acide minéral (ex : acide chlorhydrique, acide phosphorique ...) ou de l'hydroxyde de sodium Le volume de réactif ajouté doit être négligeable par rapport au volume prélevé	24 h	. NF EN 12918 (octobre 1999) (Norme validée sur les eaux usées)	
Nitroaromatiques (2-nitrotoluène, nitrobenzène…)	Micropolluants organiques hydrophiles	Recommandations génétales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire [3][4] :** . Vérifier le pH et l'ajuster entre 5 et 7,5 avec un acide minéral (ex : acide chlorhydrique, acide phosphorique ...) ou de l'hydroxyde de sodium Le volume de réactif ajouté doit être négligeable par rapport au volume prélevé	24 h	. NF EN ISO 6468 (février 1997) (Norme non validée sur les eaux usées)	

Chloroanilines	Micropolluants organiques hydrophiles	Recommandations générales	Recommandations générales	**Dès réception au laboratoire :** **.** Vérifier le pH et l'ajuster entre 5 et 7,5 avec un acide minéral (ex : acide chlorhydrique, acide phosphorique ...) ou de l'hydroxyde de sodium Le volume de réactif ajouté doit être négligeable par rapport au volume prélevé	24 h	. NF EN ISO 6468 (février 1997) (Norme non validée sur les eaux usées)	

Note [(0)] : Pour les substances hydrophobes, si la concentration en matières en suspension de l'échantillon > 250 mg/L, l'échantillon sera filtré afin d'extraire séparément la phase particulaire et la phase aqueuse (liquide) de l'échantillon.
Note [(1)] : Le prétraitement devra avoir lieu le plus tôt possible après l'échantillonnage.
Note [(2)] : Si la présence de chlore libre est suspectée (bandelette test de sensibilité 0,5 mg/L), ajouter 80 mg de thiosulfate de sodium pentahydraté ($Na_2S_2O_3$, $5H_2O$) pour 1 L d'échantillon dans le récipient avant le prélèvement
Note [(3)] : Cf. Méthodologie : ajout de conservateur lorsque les flacons sont remplis à ras bord
Note [(4)] : Un blanc de réactif devra être réalisé en parallèle afin de vérifier l'absence de contamination du réactif ajouté lors du prétraitement
Note [(5)] : La perte de substances volatiles due à la libération de dioxyde de carbone peut entrainer des résultat par défaut quand l'échantillon est acidifié.

<u>Annexe 4</u> : Tableau d'équilibre des molécules hydrophobes / hydrophiles et affinité pour les phases (pour les COV et les autres molécules ?)

- Réaliser un tableau mentionnant pour chaque substance étudiée, les propriétés physicochimiques (constantes de Henry, Log Kow), les limites analytiques (LQ, incertitudes « fixées »), le Fdiss (proportion en phase dissoute).

A compléter