

ANALYSE DES MICROPOLLUANTS DANS LES REJETS

PRESCRIPTIONS TECHNIQUES

I-B-02 : Appui aux donneurs d'ordres - Surveillance des rejets

M.P. Strub, S. Lardy-Fontan, F. Lestremau

Janvier 2013

Programme scientifique et technique
Année 2012

Rapport d'étape

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012.

Auteur (s) :

Marie-Pierre Strub
INERIS
Marie-Pierre.STRUB@ineris.fr

Sophie Lardy-Fontan
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

François Lestremau
INERIS
Francois.LESTREMAU@ineris.fr

Vérification du document :

Cécile Miège
IRSTEA
cecile.miege@irstea.fr

Les correspondants

Etablissement INERIS : Marie-Pierre STRUB

Référence du document : M.P. Strub, S. Lardy-Fontan, F. Lestremau - Analyse des micropolluants dans les rejets - Prescriptions techniques - Rapport AQUAREF 2012 - 39 p.

Droits d'usage :	Accès libre
Couverture géographique :	
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels,
Nature de la ressource :	Document

1.	CONTEXTE	13
2.	REMERCIEMENTS	15
3.	PRÉAMBULE	15
4.	DEFINITIONS	17
5.	GLOSSAIRE	19
6.	RESPONSABILITÉ DU LABORATOIRE EN MATIÈRE D'ÉCHANTILLONNAGE	21
7.	CONDITIONNEMENT ET TRANSPORT	23
8.	RÉCEPTION AU LABORATOIRE D'ANALYSES	25
8.1	Contrôles à réception.....	25
8.2	Fraction et paramètres à déterminer au préalable.....	25
9.	ANALYSES AU LABORATOIRE : GÉNÉRALITÉS	28
9.1	Particularité de certaines substances et certains rejets.....	28
9.2	Délais de démarrage des protocoles analytiques.....	28
9.3	LD.....	28
9.4	LQ.....	28
9.5	Correction de rendement des traceurs.....	29
9.6	Blancs.....	29
10.	PRESCRIPTIONS SPÉCIFIQUES À CERTAINES FAMILLES CHIMIQUES	30
10.1	Polluants organiques hydrophobes persistants.....	30
10.2	Paramètres de base.....	30
10.3	Organoétains (OTC).....	31
10.3.1	Flaconnage.....	31
10.3.2	OTC et MES.....	31
10.3.3	Conservation des échantillons :.....	31
10.3.4	Étalons.....	31
10.3.5	Protocole d'extraction/derivation.....	32
10.3.6	Etape d'analyse instrumentale.....	32
10.3.7	Utilisation du blanc Méthode.....	32
10.3.8	Expression des résultats – espèce de rapportage.....	33
10.3.9	Outils de l'assurance qualité.....	33
10.4	Alkylphénols et éthoxylates (AKP).....	33
10.4.1	Sélection des étalons.....	33
10.4.2	Conservation des échantillons.....	34
10.4.3	AKP et MES.....	34
10.4.4	Blanc Méthode et contamination.....	35
10.4.5	Protocole de derivation.....	35
10.4.6	Etape d'analyse instrumentale.....	35
10.4.7	Expression des résultats.....	35
10.4.8	Outils de l'assurance qualité.....	35
10.5	Chloroalcane à chaîne courte(SCCP).....	35
10.5.1	étalons.....	35
10.5.2	Conservation des échantillons.....	35

10.5.3	SCCP et MES	36
10.5.4	Protocole d'extraction.....	36
10.5.5	Etape d'analyse instrumentale	36
10.5.6	Restitution des résultats	37
10.5.7	Outils de l'assurance qualité.....	37
10.6	PBDE	37
10.6.1	Etalons.....	37
10.6.2	Conservation des échantillons :.....	38
10.6.3	Précautions particulières	38
10.6.4	PBDE et MES	38
10.6.5	Etape d'analyse instrumentale	38
10.6.6	Restitution des résultats	38
10.6.7	Outils de l'assurance qualité.....	38
11.	RESTITUTION	39
12.	AUTRES DOCUMENTS	39

Tableau 1 :	Exigences en termes de flaconnage pour la matrice eau.....	21
Tableau 2 :	Fractions analysées sur le support eau (code Sandre support : 3).....	25
Tableau 3 :	Applications possibles des techniques d'extraction pour les composés organiques, dans le cadre de la DCE	26
Tableau 4 :	Méthodologie d'extraction à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES	26
Tableau 5 :	Méthodologie d'extraction à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES (suite)	27
Tableau 6 :	comparaison des techniques instrumentales applicables aux OTC.....	32
Tableau 7 :	références des AKP d'intérêt	34

RESUME

L'adoption de la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 (JOCE du 22 décembre 2000) établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau rappelle et renforce les orientations communautaires relatives au bon état des écosystèmes aquatiques. En particulier, l'article 16 de cette directive vise à renforcer la protection de l'environnement aquatique par des mesures spécifiques conçues pour réduire progressivement les rejets, émissions et pertes de substances prioritaires, et l'arrêt ou la suppression progressive des rejets, émissions et pertes de substances dangereuses prioritaires dans l'eau.

Une action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées a été lancée dans chaque région en 2002, dans le cadre de l'opération nationale découlant de la circulaire du 4 février 2002 du ministère chargé de l'environnement. Suite à l'analyse des données récoltées lors de cette opération, la direction générale de prévention des risques au sein du MEDDE a décidé d'engager une nouvelle action de recherche et, le cas échéant, de réduction ciblée sur une liste de substances déclinée par secteur d'activité auprès des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) sur l'ensemble du territoire. La circulaire du 5 janvier 2009 encadre cette opération avec l'appui technique de l'INERIS.

AQUAREF a souhaité capitaliser l'expérience acquise par les laboratoires au cours des campagnes RSDE sous la forme de prescriptions techniques spécifiques à l'analyse des rejets aqueux canalisés, et a créé à cet effet un groupe de travail rassemblant les principaux laboratoires ayant fourni des données dans le cadre de l'opération RSDE-II, des personnalités qualifiées issues du monde académique ainsi qu'un comité de pilotage issu d'AQUAREF.

Les trois réunions organisées au titre du programme AQUAREF 2012 (6 juin, 21 octobre 2012 et 21 janvier 2013) ont permis d'aborder des sujets transversaux (limite de quantification - LQ, blancs, traceurs, par exemple) ainsi que les points délicats liés à l'analyse de certaines familles de polluants : alkylphénols, organo-stanniques, diphenyléthers bromés et chloroalcanes à chaîne courte.

Le présent document constitue une première version d'un guide de prescriptions techniques pour l'analyse des micropolluants dans les rejets canalisés rédigé à l'issue de ce cycle de réunions. Le programme AQUAREF 2013 prévoit de reconduire cette action en vue de compléter ce guide.

Mots clés (thématique et géographique) :

Prescriptions techniques, analyses, rejets, micropolluants

ABSTRACTS

The adoption of Directive 2000/60/EC on October 23rd, 2000 (Official Journal of 22 December 2000) establishing a framework for Community action in the field of water points and reinforces the Community guidelines on good health of aquatic ecosystems. In particular, Article 16 of this Directive is to strengthen the protection of the aquatic environment through specific measures for the progressive reduction of discharges, emissions and losses of priority substances and the cessation or phasing out of discharges, emissions and losses of priority hazardous substances in the water.

Action "research and reduction of discharges of hazardous substances into the water by classified installations" (RRRSDE) was launched in each region in 2002, as part of the nationwide enquiry under the circular dated 4 February 2002 the Ministry of environment. Following the analysis of data collected during this operation, the Directorate General of risk prevention decided to initiate a new action for the research and, where appropriate, targeted reduction of a list of substances declined by industry with classified installations subject to authorization throughout. Circular dated January 5th 2009 frames this with technical support of INERIS.

AQUAREF wished to capitalize on the experience gained by the laboratories during RRRSDE campaigns in the form of specific technical requirements for the analysis of channeled waste water and created for this purpose a working group of key laboratories providing data under the operation RRSDE-II, qualified personalities from academia and from a steering committee from AQUAREF.

Three meetings under the AQUAREF 2012 program (June 6th, October 21st, 2012 and January 21st, 2013) were used to address cross-cutting issues (LQ, blank values, surrogates, e.g.) as well as the difficult issues in the analysis some families of pollutants like alkylphenols, organo-tin compounds, brominated diphenyl ethers and short chain chloroparaffins.

This document is a first version of a guide of technical requirements for the analysis of micro-pollutants in channeled waste waters written at the end of this cycle of meetings. The AQUAREF 2013 program provides to extend this action to complete this guide.

Key words (thematic and geographical area):

Micro pollutants, analysis, waste water, technical requirements

PRÉAMBULE

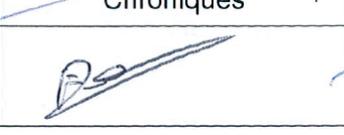
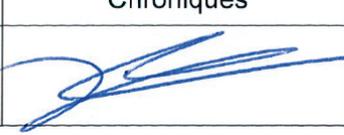
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

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

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

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

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

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Marie-Pierre STRUB	François LESTREMAU	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur au Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques	Ingénieur à l'Unité « Innovation pour la Mesure » Direction des Risques Chroniques	Responsable de Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

1. CONTEXTE

Le présent document a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012, 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 programme 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 début 2011 sous l'égide d'AQUAREF (pilotage INERIS, collaboration avec Cemagref) sur le thème des «analyse des micropolluants dans les rejets¹».

A l'issue de ce séminaire, un groupe technique dédié à l'analyse, le SGT-8, est venu compléter les six groupes techniques nationaux travaillant sur les pratiques de prélèvement, et la formation à ces techniques.

Ce document est le résultat des retours d'expériences et des travaux des 3 réunions du SGT-8 organisées en 2012. Il présente de manière opérationnelle et synthétique les informations techniques, les préalables et les exigences, relatives aux précautions nécessaires à prendre lors de l'analyse, lorsque celui-ci a pour but de quantifier des micropolluants.

¹ Analyse des micropolluants dans les rejets canalisés - Journée d'échanges entre les laboratoires prestataires, AQUAREF et les donneurs d'ordre - LNE, 17 janvier 2011, compte-rendu : http://www.aquaref.fr/system/files/2010_IB02_DRC_11_109429_02973A_VF.pdf

2. REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement les participants du groupe de travail SGT-8 pour leurs précieuses contributions lors des discussions et de la rédaction :

Alain Franco	Laboratoire de Rouen
Hervé Cousin	Laboratoire de Rouen
Félix Massat	La Drôme
Perrine Grillet	Savoie Labo
Laurence Vivien	VEOLIA
Johnny Gasperi	LEESU – UPEC
Isabelle Lefresne	SGS
Laure Menjou	SIAAP
Eric Cordeiro	LCDI
Miguel Nicolai	EUROFINS- IPL Est
Jean-Marc Camou	EUROFINS- IPL Sud Ouest
Martine Val	EUROFINS
Delphine Schmitt	CTC group
Patrick Thomas	EUROFINS
Gwenaëlle Lavison-Bompard	Eau de Paris

ainsi que les membres du comité de pilotage, auquel les auteurs appartiennent également :

Hélène Budzinski	LPTC
Marina Coquery	Irstea
Mar Esperanza	CIRSEE
Cécile Miège	Irstea

3. PRÉAMBULE

Il incombe au commanditaire de définir sans ambiguïté chaque paramètre objet de la mesure, ainsi que la fraction, le support, l'unité d'expression et l'ensemble des métadonnées (par exemple : teneur en MES) qui doivent être rapportées simultanément.

Le prestataire s'assurera que l'ensemble du personnel participant aux travaux décrits ci-dessous a pris connaissance des présentes prescriptions techniques.

Le prestataire sera l'unique responsable de la transmission des résultats au commanditaire.

Afin de garantir la qualité des mesures, l'organisation d'une réunion de concertation par le commanditaire entre prestataire(s) des opérations d'échantillonnage et le laboratoire d'analyses avant le démarrage des opérations d'échantillonnage est fortement recommandée. Les parties prenantes définiront à cette occasion les jalons nécessaires au bon suivi des prestations.

4. DEFINITIONS

Certains concepts et les définitions décrites ci-après sont issus des définitions élaborées par le SANDRE, relatives aux différentes thématiques abordées dans le cadre d'un suivi qualitatif des milieux naturels et de référentiels tels que directives, etc. Certaines définitions sont reprises et complétées dans les prescriptions techniques.

Blanc de filtration : Échantillon de contrôle destiné à vérifier l'absence de contamination liée à l'ensemble de l'opération de filtration.

Blanc instrumental : Consiste en la mise en œuvre d'un blanc solvant (conditions de solvants identiques à celles des échantillons à analyser à l'issue des étapes de préparation de l'échantillon) qui est analysé au début de chaque série d'analyse afin de vérifier l'intégrité du couplage instrumental : c'est à dire de l'absence de contamination et/ou interférence au niveau du système instrumental (absence de pic chromatographique au temps de rétention ou perturbation de toutes autres caractéristiques de détection) et vérification de la ligne de base de l'instrument. Répétés au cours de la séquence d'analyses, ces blancs permettent d'une part de s'assurer de l'absence de contamination croisée entre les différents échantillons et d'autre part de vérifier l'absence de dérive de la ligne de base (ce qui est un test indirect du maintien de la sensibilité du système instrumental).

Blanc de matériel d'échantillonnage : Echantillon de contrôle préparé de telle façon qu'il permette de vérifier l'absence de contamination liée aux matériels utilisés pour les opérations d'échantillonnage (seau, flacon d'échantillonnage, tuyau, pompe) ou de contamination croisée entre échantillonnages successifs.

Blanc matrice : Consiste en la mise en œuvre d'un matériau naturel représentatif de la matrice étudiée et exempt des composés d'intérêt, soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'échantillonnage, l'extraction, la purification et l'identification. Réalisé au cours des étapes de caractérisation des performances de la méthode, c'est un élément déterminant à la démonstration de la spécificité de la méthode.

Blanc de méthode autrement appelé blanc de procédure : Consiste en la mise en œuvre d'un matériau test simulé exempt des composés d'intérêt soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'extraction, la purification et l'identification. Réalisé en parallèle à chaque série d'échantillon, il permet de s'assurer du respect des conditions optimales de mise en œuvre de la méthode. Le blanc méthode est un élément déterminant pour garantir que la méthode employée permettra de répondre aux objectifs de la série de mesure qu'ils soient qualitatifs, semi-quantitatifs ou quantitatifs dans le temps où elle a été mise en œuvre.

Blanc solvants / matériel : Consiste en la vérification de l'absence de contamination au niveau de chacun des éléments constitutifs de la méthode globale : instruments et matériels de filtration, solvants d'extraction, instruments et matériels d'extraction, solvants de purification, solvants de conservation, instruments et matériels de purification ; instruments et matériels de reconcentration ; ambiances/environnement. C'est leur mise en œuvre rigoureuse qui permettra l'identification des sources de contamination et/ou interférences et leur maîtrise. Renouvelés dans le temps, ils permettent de s'assurer de la non dérive des conditions optimales de la méthode.

Commanditaire : Organisme public (Agences de l'eau, DIREN, DREAL) qui, par le biais d'un appel d'offre, sélectionne un titulaire à qui un marché est attribué. C'est l'émetteur de la demande.

Echantillon : Résultat d'un échantillonnage.

Famille de paramètres ou Groupe de paramètres (SANDRE) (se réfère au cadre métier de certains commanditaires travaillant dans le domaine de l'Eau). En effet, certains organismes déterminent des ensembles d'analyses à appliquer sur leurs échantillonnages.

Ce regroupement paramétrique est déterminé par le commanditaire selon ses propres critères, pouvant être de nature géographique (ex: groupes de paramètres à mesurer sur la rivière 'Fontaine'), analytique (ex : groupe pesticides), voire réglementaire (groupes de paramètres se rapportant au décret XXXX-XX). Il est défini par un code et un libellé spécifique au commanditaire et se caractérise par une liste de valeurs regroupant un paramètre, une méthode, une fraction analysée, une unité, le type d'analyse (*in situ*/en labo).

Fraction : Une fraction analysée est une partie du support sur lequel porte l'analyse (ex : fraction dissoute).

Limite de détection - LD (selon la norme NF T 90-210) : Plus petite quantité ou concentration d'un analyte dans l'échantillon d'essai pouvant être distinguée de manière fiable du zéro.

Limite de quantification - LQ (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 exactitude définie (note : dans le cadre de la norme NF T 90-210, une valeur maximale d'exactitude de 60% est exigée avec un niveau de confiance de 95%).

Norme de qualité environnementale : Concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, le sédiment ou le biote ne devant pas être dépassée afin de protéger la santé humaine et les écosystèmes.

Paramètre : Grandeur ou substance mesurée. Chaque paramètre est codé de façon unique par le SANDRE.

Prestataire (de l'échantillonnage et/ou des analyses et/ou du transport) : Organisme sélectionné par le titulaire, qui sera chargé de réaliser une partie des prestations du marché demandé par le commanditaire.

Point de mesure : Lieu physique sur lequel le commanditaire commande un ou plusieurs prélèvements

Support : Composant de la matrice sur laquelle porte l'investigation. Les supports sont, par exemple, des eaux, des sédiments, des matières vivantes sur lesquels les analyses commandées sont réalisées. La codification de ce concept est directement liée à celle de la fraction analysée. Les deux concepts sont décrits dans les jeux de données du SANDRE.

Rendement absolu (d'un traceur) : % de la quantité de traceur ajouté dans l'échantillon avant analyse, qui est retrouvée à l'issue de l'application du protocole complet

Titulaire : organisme qui se voit confier la réalisation du marché par le commanditaire

Traceur : étalon interne, ajouté à l'échantillon dès l'extraction, permettant de vérifier d'une part les effets matrices (rendement d'extraction impacté par la matrice de l'échantillon) et également les effets provenant de l'analyse. Il peut être utilisé pour la quantification et corrige alors tous les effets matrices (on garde alors le terme d'étalon interne), ou bien traité uniquement comme une information sur le bon déroulement du protocole (on parle alors de traceur ou de mouchard).

5. GLOSSAIRE

Outre les concepts dont la définition est explicitée ci-dessus, des acronymes relatifs à la technique de laboratoire sont utilisés dans le présent document.

AKP :	alkylphénol
AMPA :	acide 2-amino-3-(5-méthyl-3-hydroxy-1,2-oxazol-4-yl)propanoïque
BTX :	Composés aromatiques monocycliques (benzène, toluène, xylène)
CIL :	Comparaison InterLaboratoires
COHV :	Composés Organiques Volatils Halogénés
COV :	Composés Organiques Volatils
DBT :	Dibutyl étain
DEHP :	Di(2-éthylhexyl) phtalate
DCM :	dichlorométhane
ECD :	détecteur à capture d'élection
FEP :	Polymère Ethylène-propylène fluorés
GC :	chromatographie en phase gazeuse
HAP:	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
ICP/MS :	Couplage plasma inductif/spectrométrie de masse
LD :	Limite de détection
LQ :	Limite de quantification
LLE :	extraction liquide liquide
MBT :	monobutylétain
MES :	Matières En Suspension
MRC :	Matériau de Référence Certifié
MS :	spectrométrie de masse
MS/MS :	spectrométrie de masse en tandem
NCI:	ionisation chimique négative
NP :	nonylphénol
OTC :	composés organostanniques
PCB :	PolyChloroBiphényles
PBDE :	PolyBromoDiphénylEthers
PEBD	: Polyéthylène haute densité,
PEHD :	PolyEthylène Haute Densité
PFA :	Polymère Perfluoroalkoxy.
PFCs :	composés perfluorés
PP :	PolyPropylène
PTFE :	Polytétrafluoroéthylène
SBSE :	extraction sur barreau aimanté
SCCP :	chloroalcanes à chaîne courte
SPE :	extraction en phase solide
SPME :	microextraction en phase solide
TBT :	tributylétain
TPhT :	Triphényl étain

6. RESPONSABILITÉ DU LABORATOIRE EN MATIÈRE D'ÉCHANTILLONNAGE

Le prestataire des analyses s'assurera également que les prélèvements ont été réalisés conformément au guide technique opérationnel d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel².

Le Tableau 1 spécifie les exigences en termes de flaconnage pour la matrice eau lors de la constitution des échantillons pour le laboratoire d'analyse.

Une attention particulière est à porter à l'étape d'homogénéisation avant fractionnement pour réalisation des échantillons pour laboratoire. En cas de prélèvement destiné à l'analyse des composés organiques volatils (BTEX, COHV), l'échantillon pour laboratoire sera réalisé avant l'étape d'homogénéisation.

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

Paramètres	Type de flacon	Type de bouchon
Métaux (hormis le mercure)	Flacons en plastique (PEBD, PEHD, PP) ou téflon (FEP, PFA)	Bouchons non pigmentés [*] inertes
Mercure	Flacons à col droit en verre borosilicaté, en quartz, ou téflon (FEP, PFA)	Bouchons non pigmentés [*] inertes
COV/COHV **	Flacon 100 ml en verre borosilicaté	Opercule serti type pénicilline
Autres micropolluants organiques (hormis glyphosate, AMPA, PFCs)	Flacons en verre brun pour les substances photosensibles, Flacons en verre pour les substances non photosensibles Dans tous les cas : flacons non pelliculés	Bouchons inertes (capsule téflon)
Glyphosate, AMPA, PFCs	Flacons en plastique (PEBD, PEHD, PP) ou verre borosilicaté	Bouchons inertes (PEBD, PEHD, PP)

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

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

²<http://www.aquaref.fr/PRATIQUES%20D'E2%80%99ECHANTILLONNAGE%20ET%20DE%20CONDITIONNEMENT%20EN%20REJETS%20CANALISES>

7. CONDITIONNEMENT ET TRANSPORT

Les responsabilités concernant le transport des échantillons entre le point de prélèvement et le laboratoire d'analyses devront être clairement établies avant le début de la campagne. Dans tous les cas, une concertation étroite entre les différents intervenants doit être menée.

Les consignes liées au flaconnage (nature, volume, remplissage, maniement), à l'étiquetage, au conditionnement (réactifs, consignes particulières de rinçage des flacons notamment, ...), aux conditions de transport **sont de la responsabilité du laboratoire en charge des analyses et seront communiquées aux préleveurs au minimum 3 semaines avant le début de la campagne d'échantillonnage.**

Le laboratoire est notamment responsable des consignes de rinçage ou de non rinçage des flacons utilisés pour le conditionnement des échantillons. Uniquement en cas d'absence de consigne du laboratoire, il est demandé de rincer 3 fois les flacons avec l'eau du lieu d'échantillonnage.

Ces consignes devront être validées par le commanditaire avant le démarrage de la campagne, et à chaque fois que des modifications y seront introduites.

Dès conditionnement et pendant toute la durée de l'acheminement jusqu'au laboratoire d'analyses, les échantillons devront être placés à l'obscurité, dans une enceinte isotherme propre, et équipée d'un système permettant de caler les flacons afin d'éviter qu'ils ne se cassent.

L'enceinte devra avoir été réfrigérée à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ préalablement à l'introduction des échantillons et être équipée du matériel nécessaire pour maintenir la température de l'enceinte à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$. La température interne de l'enceinte devra être contrôlée pendant toute la durée du transport et à réception au laboratoire.

Le présent guide recommande l'utilisation de dispositifs de type thermomètres enregistreurs tels que décrits par exemple dans le document « Etat des lieux sur les outils existants pour contrôler la température des échantillons depuis le prélèvement jusqu'à la réception au laboratoire – Rapport AQUAREF 2010 »³ et "pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en rejets canalisés"⁴. La description du dispositif retenu pour satisfaire cette exigence et sa performance devra être présentée dans l'offre. Sa température sera contrôlée et enregistrée à son arrivée au laboratoire et pourra être restituée sur demande au commanditaire.

Les fiches de terrain relatives aux opérations d'échantillonnage seront déposées dans chaque glacière sous pochette plastique étanche afin d'éviter la détérioration de celles-ci par l'humidité, ou saisies sous forme électronique et transférées le soir même au laboratoire d'analyse.

³ INERIS- DRC-11-112048-00070A

<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/conservation-des-echantillons-eau-entre-le-prelevement-et-analyse>

⁴ http://www.aquaref.fr/Guide_Technique_prelevementRejetMicropol_2011_V1

La prise en charge des échantillons par le laboratoire, incluant les premières étapes analytiques (filtration, stabilisation, extraction,...) doit intervenir au plus tard le lendemain de la constitution des échantillons pour laboratoire. En effet, au regard de la complexité des matrices (matières organiques, colloïdes, graisses, activité biotique,...), le respect d'un délai maximal de 24 heures avant le démarrage du traitement de l'échantillon est impératif.

Un écart d'un jour supplémentaire pourra toutefois être toléré dans des circonstances exceptionnelles, si l'analyse de paramètres répertoriés ci-après n'est pas demandée :

- MES, Turbidité,
- Demande Chimique en Oxygène, Carbone Organique Total, Demande Biochimique en Oxygène,
- Nitrates, nitrites, NH_4^+ ,
- Iode, Cyanures totaux,
- Composés Organiques Volatils,
- PCB, pesticides organochlorés, chlorobenzènes,
- Pesticides organophosphorés,
- Composés organo-stanneux,
- HAP,
- Alkylphénols,
- Hydrazine.

Pour les paramètres Oxygène dissous, pH et conductivité, une mesure sur site est recommandée à l'exclusion de toute autre pratique.

Ces exigences impliquant fortement à la fois les préleveurs et le laboratoire, une concertation forte entre les deux parties devra être mise en place afin de respecter ce délai.

8. RÉCEPTION AU LABORATOIRE D'ANALYSES

8.1 CONTRÔLES À RÉCEPTION

Un contrôle des échantillons sera effectué à leur réception lors de l'enregistrement par le laboratoire d'analyses. Ce contrôle portera sur l'intégrité des échantillons, la conformité des références, du nombre de flacons, du délai entre l'échantillonnage et la réception au laboratoire d'analyses et de la température de l'enceinte frigorifique ($5\pm 3^{\circ}\text{C}$). Ce contrôle devra être enregistré et tenu à disposition du commanditaire.

En cas de non-respect du délai entre échantillonnage et analyse et/ou de la température de l'enceinte, le laboratoire d'analyses avertira le commanditaire et des actions correctives devront être engagées. Afin d'éviter que cette situation ne se reproduise, l'efficacité des actions correctives mises en œuvre devra être vérifiée et enregistrée. Ces données pourront être demandées à tout moment par le commanditaire.

La prise en charge des échantillons par le laboratoire, incluant les premières étapes analytiques (filtration, stabilisation, extraction,...) doit intervenir au plus tard le lendemain de l'opération de constitution des échantillons. Une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si les conditions énumérées au paragraphe 6 sont respectées. En cas de dépassement du délai de 48 h, l'échantillonnage devra être refait quelle que soit la liste des paramètres à analyser.

Si la température de l'enceinte réfrigérée est supérieure à 8°C ou inférieure 2°C , le commanditaire doit être informé sans délai : il examinera les conditions du dépassement (amplitude, durée...) et se réserve la possibilité de ne pas accepter les échantillons. L'échantillonnage sera alors refait.

Dans tous les cas si la température de l'enceinte réfrigérée est supérieure à 10°C ou inférieure 0°C , l'échantillonnage devra être refait.

Une concertation forte entre les deux parties (préleveurs / analystes) devra être mise en place dès attribution du marché et avant chaque campagne d'échantillonnage.

8.2 FRACTION ET PARAMÈTRES À DÉTERMINER AU PRÉALABLE

Les fractions pouvant être analysées sont précisées ci-dessous :

Tableau 2 : Fractions analysées sur le support eau (code Sandre support : 3)

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

Dans tous les cas, les analyses devront considérer l'ensemble du support. S'il est nécessaire de séparer les fractions (analyse des micropolluants organiques), le résultat devra être exprimé en considérant l'ensemble des fractions

Tableau 3 : Applications possibles des techniques d'extraction pour les composés organiques, dans le cadre de la DCE

Technique d'extraction	Applicable à la fraction dissoute	Applicable à la phase particulaire
SPE cartouche	oui	non ; la récupérer par filtration préalable et la traiter en parallèle.
SPE disque	oui	oui si traitement particulier de la phase particulaire restée sur le disque (temps de contact solvant/MES par exemple)
LLE	oui	oui si MES < 250 mg/l, sauf indication contraire
SBSE	oui	non

Tableau 4 : Méthodologie d'extraction à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES⁵

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	Teneur en MES critique	Méthodes d'extraction
Composés du tributylétain	Cations : TBT, MBT, DBT, TPhT	Phase aqueuse et particulaire	MES < 30 mg/l	LLE, SPE sur disque de l'eau brute
			30 mg/L < MES < 250 mg/L	3 LLE
			MES ≥ 250 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE - Phase particulaire : soxhlet, ASE, ultrasons, ou extraction du disque SPE
Alkylphénol et éthoxylates	Nonylphénol, Octylphénol NP1OE, NP2OE, OP1OE, OP2OE	Phase aqueuse et phase particulaire	MES < 30 mg/l	LLE, SPE sur disque de l'eau brute
			MES ≥ 30 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE - Phase particulaire : soxhlet, ASE, ultrasons, ou extraction du disque SPE

⁵ Amalric L., Cabillic J., Lardy-Fontan S., Strub M.-P. (2011) - Note de synthèse sur les méthodes d'analyse des substances organiques compatibles DCE. Rapport final. BRGM/RP-59499-FR, 104 p., 18 ill., 4 ann.

Tableau 5 : Méthodologie d'extraction à appliquer pour les micropolluants organiques en fonction de la concentration en MES (suite)

Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	Teneur en MES critique	Méthodes d'extraction
Diphényléthers -pentabromés	BDE 47 BDE 99 BDE 153 BDE 154 BDE 209	Phase aqueuse et phase particulaire	MES < 30 mg/l	LLE (1x) ⁶
			30 < MES < 150 mg/l	LLE (3x)
			MES ≥ 150 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE - Phase particulaire : soxhlet, ASE, ultrasons, ou extraction du disque SPE
Famille de composés	Molécules	Phases à traiter	Teneur en MES critique	Méthodes d'extraction
Chloroalcanes C10-13		Phases aqueuse et particulaire	MES < 300 mg/l	LLE
			MES ≥ 300 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : LLE, - Phase particulaire : soxhlet, ASE, avec hexane
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	Anthracène Fluoranthène Benzo[a]pyrène Benzo[b]fluoranthène Benzo[k]fluoranthène Benzo[g,h,i]perylène Indeno[1,2,3-cd]-pyrène Naphtalène	Phases aqueuse et particulaire	30 mg/L < MES	LLE, SPE sur disque
			30 mg/L < MES < 150 mg/l	3 LLE
			MES ≥ 150 mg/l	Extraction des 2 phases en parallèle : - Phase dissoute : SPE cartouche ou disque, LLE, SPME, SBSE - Phase particulaire : soxhlet, ASE, ultrasons, ou extraction du disque SPE
	Naphtalène (Si traité avec les COV)			Méthode COV

⁶ Ademollo & al., TRACs, Vol. 36, 2012 pp 71-81
Erger & al., J.Chromatogrph.A. 1249, 2012, pp 181-189

9. ANALYSES AU LABORATOIRE : GÉNÉRALITÉS

9.1 PARTICULARITÉ DE CERTAINES SUBSTANCES ET CERTAINS REJETS

L'exploitation des dérogations analytiques au respect de la LQ déclarée de l'opération RSDE II a fait ressortir des problématiques analytiques indépendantes du taux de matières en suspensions, pour certaines substances et activités industrielles. L'attention des laboratoires est attirée sur ces substances et activités particulières :

- Substances : alkylphénols et éthoxylats, OTC, HAP, chlorophénols, PBDE, pesticides organochlorés, en particulier hexachlorobutadiène et hexachlorocyclopentadiène, chloroanilines,
- Secteurs industriels (code RSDE) : Industrie agroalimentaire(18), et en particulier les abattoirs (1.0) et les ateliers de transformation de produits carnés(17.0), l'industrie chimique (6.0), le travail des métaux (20.9), les ateliers de traitement de surface (21.0), le lavage de citernes (3.4), les blanchisseries industrielles (12.2), les imprimeries (16), et cosmétique (15).

9.2 DÉLAIS DE DÉMARRAGE DES PROTOCOLES ANALYTIQUES

La prise en charge des échantillons par le laboratoire, incluant les premières étapes analytiques (filtration, stabilisation, extraction,...) doit intervenir au plus tard le lendemain de l'opération d'échantillonnage. Une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si les conditions listées au paragraphe 7) sont respectées.

Pour les autres paramètres (métaux, paramètres stabilisés), le laboratoire respectera la durée maximale entre le moment de l'échantillonnage et l'analyse compatible avec les prescriptions des normes en vigueur et le délai de rendu des résultats défini dans l'offre.

Dans le cas où ce délai ne serait pas respecté, le titulaire devra immédiatement en informer le commanditaire et sollicitera une dérogation. Ce dernier se réserve la possibilité de faire refaire les prestations d'échantillonnage s'il refuse d'accorder la dérogation. Dans tous les cas, le titulaire devra engager des actions correctives afin d'éviter que cette situation ne se reproduise. L'efficacité des actions correctives mises en œuvre devra être vérifiée et enregistrée. Ces données pourront être demandées à tout moment par le commanditaire.

9.3 LD

La circulaire RSDE II demande l'utilisation de la notion de LD et l'affichage d'une LD par les laboratoires, malgré la disparition de cette notion de la norme NF T90-210, qui ne donne plus la définition de la LD.

Certaines DREAL ont eu une acception de « non détecté » comme « inférieur à la LQ », mais cela n'est pas général.

Pour la surveillance pérenne, la LD n'est plus une valeur de seuil décisionnel. Le SGT-8 ne formule donc aucune recommandation quant à sa détermination.

Il appartient donc à chaque laboratoire d'établir sa propre politique en matière de LD.

9.4 LQ

La LQ doit être établie selon les prescriptions de la norme NF T90-210. En tout état de cause, le plan d'expérience prendra en compte la possibilité que la teneur de l'échantillon en MES impose une filtration de l'échantillon.

La LQ sera alors déterminée :

- sur la fraction phase aqueuse de l'eau (code fraction analysée 3) en µg/L

- sur la fraction phase particulaire de l'eau (code fraction analysée 156) en µg/kg
- puis sur l'échantillon par calcul de la concentration totale en µg/L.

La détermination de la LQ sur la phase particulaire de l'eau doit répondre aux mêmes exigences que sur les fractions liquides, à savoir vérification de l'exactitude dans une matrice représentative, à la LQ revendiquée, avec une prise d'essai en rapport avec les quantités de MES généralement accessibles. La limite d'acceptation est de 60 % (exactitude élargie avec k=2). On veillera à ce que la prise d'essai utilisée dans le plan d'expérience de validation soit en rapport avec les valeurs typiques de pratique (à partir de 30 mg/L équivalent).

Des matériaux de référence (boues ou éventuellement sédiments) peuvent être utilisés pour reconstituer des matériaux de validation aqueux.

$$[C]_{\text{Échantillon}} = [C]_{\text{Dissous}} + [C]_{\text{Particulaire}}$$

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

Pour cela, la connaissance de la concentration des matières en suspension (MES) est nécessaire.

Il est à noter que le calcul d'incertitude sur la concentration totale doit être réalisé en prenant en compte les incertitudes absolues et non les incertitudes relatives :

$$\Delta(LQ_{\text{total}})^2 = (\Delta LQ_{\text{dissous}})^2 + [10^{-6} \times [\text{MES}] \times \Delta LQ_{\text{particulaire}}]^2$$

9.5 CORRECTION DE RENDEMENT DES TRACEURS

Le rendement de récupération des traceurs doit toujours être pris en compte dans le calcul du résultat final par correction du signal observé pour l'analyte.

- Pour chaque niveau d'ajout de traceur, obtenir un rendement absolu moyen (n=10 au minimum dans des conditions de fidélité intermédiaire, compris entre 70 et 130 % (en l'absence de critères de performances fixés par voie réglementaire) avec un coefficient de variation inférieur ou égal à 20% (en l'absence de critères de performances fixés par voie réglementaire).
- Dans le cas où le rendement absolu est inférieur à 70%, le coefficient de variation du rendement absolu ne devra pas dépasser 10% de cette valeur (par exemple, 60 ± 6%). Un rendement minimum est fixé à 30%.
- Dans le cas où le coefficient de variation du rendement absolu est supérieur à 20% (avec un rendement absolu entre 70 et 130%), s'il n'est pas possible d'optimiser ce paramètre (autre méthode extraction, autre méthode d'analyse...), on emploiera l'étalon interne marqué correspondant pour pratiquer la dilution isotopique ; le rendement moyen relatif devra tomber entre les bornes 70 et 130% avec un coefficient de variation inférieur ou égal 20%).

Si le rendement d'extraction du traceur est inférieur à 70 %, on pourra également pratiquer une méthode d'ajouts dosés dans l'échantillon avant extraction.

9.6 BLANCS

Les blancs de système de prélèvement (tubulures, flacons de collecte etc) sont utiles pour démontrer l'absence de contamination par une source externe.

Leur mise en œuvre est traitée dans le guide relatif aux pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en rejets canalisés⁷.

Réaliser les blancs analytiques (matrice, méthode, instrumentaux, solvant et/ou matériel) avant d'engager toute opération sur les échantillons.

10. PRESCRIPTIONS SPÉCIFIQUES À CERTAINES FAMILLES CHIMIQUES

10.1 POLLUANTS ORGANIQUES HYDROPHOBES PERSISTANTS

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

10.2 PARAMÈTRES DE BASE

Pour assurer la continuité des données bancarisées et une interprétation non biaisée des données, la méthode de détermination de la DCO ne doit pas varier, que les mesures soient réalisées dans le cadre de l'auto-surveillance ou d'une autre investigation réglementaire. L'utilisation de la norme NF ISO 15705 (ST-DCO) est donc possible si cette pratique correspond à celle régulièrement mise en œuvre dans le cadre de l'autosurveillance, avec les limitations suivantes :

- respect des plages d'emploi des kits :
 - Eaux de rejet correctement épurées : 10 à 150 mg O₂/l,
 - Eaux de rejet faiblement polluées : 15 à 300 mg O₂/l,
 - Eaux chargées et/ou Industrielles : 300 à 3 500 mg O₂/l,

En particulier, la dilution du rejet avec une eau de distribution, ou de laboratoire, lorsque le résultat constaté se trouve en dehors de la plage du kit, est formellement proscrite. Le laboratoire emploiera le kit correspondant à la plage adéquate sans dilution.

- Emploi de la norme NF T90- 101 pour effluents très chargés en MES, comme par exemple les rejets issus de l'industrie agroalimentaire, et/ou présentant une coloration interférente à la photométrie.

⁷ 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.

10.3 ORGANOÉTAINS (OTC)

10.3.1 FLACONNAGE

L'emploi de flacons inactiniques n'apparaît pas comme une nécessité incontournable. En revanche :

- La réalisation de blancs sur tous les lots de flacons est impérative. En cas de contamination, un lavage à l'acide nitrique peut être un remède satisfaisant,
- Le laboratoire améliorera ses blancs en s'approvisionnant en flacons non pelliculés,
- Certaines fabrications de verre présentant un aspect brillant comportent une étape de traitement au MBT : préciser à la commande "sans traitement aux dérivés d'étain" permet d'éviter ces lots et de les renvoyer quand le blanc n'est pas satisfaisant (contamination croisée éventuelle).
- Toute la verrerie de laboratoire doit être décontaminée dans un bain d'acide nitrique à 10%. Ce bain est remplacé tous les 3 mois. Une calcination subséquente est fortement recommandée.

10.3.2 OTC ET MES

Une étude par l'INERIS⁸ menée en 2011 montre que :

- à 30 mg/L de MES : A l'exception du MBT, DBT et TphT qui sont présents dans la phase dissoute, les OTC sont exclusivement retrouvés dans la phase particulaire.
- à 300 mg/L de MES : Présence quasi exclusive des organoétains sur la phase particulaire

si [MES]>30 mg/L, séparer et analyser les deux supports.

10.3.3 CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS :

Un pH < 2 est à privilégier, donc :

- Si MES < 250mg/L, prélèvement d'un flacon dédié de 500 ml et acidification sur le terrain ;
- Si MES ≥ 250 mg/L, filtration au laboratoire en moins de 2 jours et acidification < pH 2. Une étude AGLAE a démontré une stabilité de 6 mois dans ces conditions.

10.3.4 ETALONS

Les étalons commerciaux peuvent contenir d'autres substances, des métabolites par exemple. Il est donc particulièrement important de connaître et de vérifier la pureté de chaque lot d'étalon, et d'en tenir compte dans les calculs d'étalonnage et de mesure.

⁸ Jérôme Beaumont, Claudine Chatellier et François Lestremau - Analyse de substances prioritaires et émergentes dans les eaux - Influence des matières en suspension sur le dosage de polluants organiques dans les eaux de rejet : étude des organoétains, composés perfluorés, des chloroalcanes à chaînes courtes - Rapport AQUAREF 2011 - 89 pages - DRC-12-118929-01419A

<http://www.aquaref.fr/influence-des-mati%C3%A8res-en-suspension-sur-le-dosage-de-polluants-organiques-dans-les-eaux-de-rejet-%C3%A9t>

Dans le mélange des 4 étalons de la norme NF EN ISO17353, le tetrapropylétain (TTPT) est le seul à ne pas être dérivé : il est donc le seul à agir en tant que traceur et à pouvoir renseigner sur le déroulement de l'opération d'extraction, en dehors de la dérivation. C'est pourquoi l'emploi de 4 étalons est recommandé, que ce soit pour l'analyse de la fraction dissoute ou de la fraction liée aux particules.

10.3.5 PROTOCOLE D'EXTRACTION/DERIVATION

Il est impératif de tamponner le milieu réactionnel très strictement entre 4,5 et 5,0 en contrôlant à l'aide de papier pH de résolution suffisante.

La qualité de **tous** les intrants doit être contrôlée : leur contamination, leur pureté, afin de minimiser leur impact sur les valeurs de blanc. A titre d'information, les membres du SGT-8 ont recensé des pollutions :

- En MBT : dans le tampon fabriqué chez 1 fournisseur et interférence sur le TPT,
- En MBT et DBT : dans la poudre d'acétate de sodium,
- Dans le tétraéthylborate de sodium, qui a une très forte propension à la contamination dans le laboratoire : les lots de tétraéthylborate de sodium doivent être fractionnés en unités d'utilisation conservées à -18°C, chacune donnant lieu à la préparation d'une solution d'éthylation qui sera testée sur un étalon avant d'être utilisée sur des échantillons.

Les concentrations détectées peuvent aller jusqu'à 200 ng/L d'OTC dans les réactifs.

Si une émulsion se forme pendant l'extraction, il convient de la briser par un processus de congélation rapide/décongélation lente.

10.3.6 ETAPE D'ANALYSE INSTRUMENTALE

4 possibilités sont couramment utilisées : CG/PFPD, CG/MS, CG/MS², CG/ICP/MS. Leurs avantages respectifs sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 6 : comparaison des techniques instrumentales applicables aux OTC

Technique instrumentale	LQ	Sélectivité	Coût
CG/PFPD	++	+	+
CG/SM	+	+	+
CG/MS ²	+	++	-
CG/ICP/MS	+++	+++	--

La faible répétabilité des résultats obtenus par certains membres du SGT-8 pour la triade du butylétain laisse à penser que, même en GC/SM², tout résultat positif doit être confirmé par un ajout dosé.

Chaque laboratoire doit établir une politique de confirmation des résultats.

10.3.7 UTILISATION DU BLANC MÉTHODE

Si le blanc méthode est > LQ, identifier la source de la pollution et recommencer l'analyse. Ne pas soustraire la valeur du blanc des résultats d'analyses.

10.3.8 EXPRESSION DES RÉSULTATS – ESPÈCE DE RAPPORTAGE

Les résultats d'analyse sont exprimés en cation organostannique. Si une autre expression est souhaitée par le commanditaire, alors le résultat est exprimé par exemple ainsi : "*x µg/L de cation TBT, équivalent à y µg/L d'acétate de TBT*".

10.3.9 OUTILS DE L'ASSURANCE QUALITÉ

Il n'y a pas à la date du présent document de CIL adaptée à la pratique de l'analyse réglementaire des OTC dans les rejets.

Le laboratoire sélectionnera par ordre de préférence :

- des CIL présentant une matrice compatible avec sa pratique la plus nombreuse,
- des CIL présentant des niveaux de concentration en rapport avec les échantillons qu'il traite habituellement

10.4 ALKYLPHÉNOLS ET ÉTHOXYLATES (AKP)

La maîtrise de l'analyse des AKP dépend en grande partie de 3 facteurs prépondérants :

- La sélection des étalons appropriés,
- La pureté des étalons (composition, marquage),
- La maîtrise des blancs.

10.4.1 SÉLECTION DES ÉTALONS

Les molécules recherchées dans les rejets sont listées dans le Tableau 7. Si dans une première approche (du fait de la présence des NP linéaires dans la DCE), l'utilisation de molécules à chaîne linéaire comme étalon et l'expression des molécules d'intérêt en "équivalent NP linéaire" a été acceptée, les études menées par les membres du comité de pilotage montrent qu'ils ne permettent pas toujours la compensation des effets matrice.

Il convient donc pour l'analyse de rejets d'utiliser des étalons de structure chimique identique à celle des analytes.

Lors de l'acquisition d'étalon, marqués ou non, il convient de demander les spectres de référence et de les comparer à ceux présentés dans l'annexe Y. Les mélanges commerciaux identifiés sous le nom de "kit DIN" ne sont pas recommandés car leur composition isomérique est actuellement incertaine.

Tableau 7 : références des AKP d'intérêt

Substance (acronyme)	N° CAS	Code Sandre
Nonylphénols (NP)	CAS 25154-52-3	code sandre 1957
	CAS 84852-15-3	code sandre 1958
Octylphénols(OP)	CAS 84852-15-3	code sandre 1959
	CAS 84852-15-3	code sandre 1920
Nonylphénols monoéthoxylés (NP1EO)	CAS 27976-36-3	code sandre 6366 (englobe les isomères 27976-36-3, 26027-38-3, 28679-13-2)
Nonylphénols diéthoxylés (NP2EO)	CAS 27176-93-8	code sandre 6369 (code SANDRE 2875 = CAS 156609-10-8 et code SANDRE 5346 = CAS20427-84-3)
Octylphénols (OP1EO)	CAS 2315-67-5	code sandre 6370
Nonylphénols diéthoxylés (OP2EO)	CAS 2315-61-9	code sandre 6371

Les étalons marqués au ¹³C sont recommandés.

Il convient également de porter une attention particulière à la signification des indications de pureté portées sur les documents d'accompagnement des étalons : une indication du type "pureté : 99 %" concernant du NP1OE-D8 peut signifier que 99% du NP1OE présent dans le mélange initial a été marqué au deutérium. Si le mélange initial contenait 75 % de NP1OE, 20 % de NP et 5 % de NP2OE, alors la substance de référence ne contiendra au mieux que 74 % de NP1OE-D8. Se servir de cet étalon comme d'un étalon "pur à 99 %" induit un biais de 25 % sur la mesure.

La pureté des étalons pour chacune des espèces à doser doit être recherchée. Elle doit faire l'objet d'une prise en compte dans le calcul des résultats.

10.4.2 CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

L'acidification de l'échantillon recommandée par la norme NF EN ISO 18857-2 favorise certaines routes de dégradation et modifie la partition des analytes. C'est pourquoi le SGT-8 recommande de ne pas stabiliser l'échantillon si l'extraction prend place dans les 48h au plus suivant le prélèvement.

10.4.3 AKP ET MES

L'utilisation de la norme NF EN ISO 18857-2 n'est pas recommandée en cas de teneur en MES > 30 mg/L. En effet, les conditions de lessivage du gâteau de MES formé au sommet de la cartouche SPE ne peuvent être optimales quelle que soit la composition des MES et leur concentration. Le SGT-8 recommande donc :

- La séparation des phases aqueuse et particulaire si [MES]>250 mg/L. le support particulaire sera analysé suivant ISO/TS 16182, le support aqueux selon la méthode du laboratoire ;
- Une répétition (3x) de l'extraction liquide/liquide si 30 mg/L<[MES]<250 mg/L,
- une extraction liquide/liquide ou une extraction par SPE, suivant la méthode validée par le laboratoire, si [MES] <30 mg/L.

En cas de préparation de plusieurs extraits sur les différentes fractions, les extraits peuvent être combinés. Si les MES sont séparées, une extraction par simple contact se révèle en général insuffisante, et il faut utiliser un mode d'extraction d'efficacité prouvée : l'extraction aux ultra-sons ou micro-ondes, le Soxhlet, le Soxtech® ou l'ASE® sont appropriés sous réserve de validation. Un blanc méthode doit alors être réalisé en utilisant sable de Fontainebleau

10.4.4 BLANC MÉTHODE ET CONTAMINATION

Un blanc méthode, incluant l'extraction, par série d'échantillon est impératif. Si >LQ, le blanc sera refait si une des analyses de la série est positive. Les analyses positives sont refaites également.

Eu égard au caractère ubiquitaire des AKP, une étape de purification est une source potentielle supplémentaire de contamination.

10.4.5 PROTOCOLE DE DÉRIVATION

Les rejets sont susceptibles de contenir des substances compétitrices vis-à-vis du MSTFA. La présence de traceurs ²D ou ¹³C ajoutés dès l'étape d'extraction permettent de surveiller également le bon déroulement de la réaction avec le MSTFA.

Le temps de contact de l'extrait avec le MSTFA doit être de 15 minutes au minimum.

Les dérivés des étalons marqués commencent à présenter des phénomènes d'instabilité dès le lendemain de la dérivation, c'est pourquoi les extraits dérivés doivent être analysés dans les 24 h et ne doivent pas être conservés, quel que soit le mode de conservation.

10.4.6 ÉTAPE D'ANALYSE INSTRUMENTALE

Des interférences peuvent être observées : bleeding sur l'ion 207 en CG/SM ou CG/SM², extinction de signal importante en LC/MS. En pareil cas, le SGT-8 recommande la confirmation de l'analyse par ajout dosé.

10.4.7 EXPRESSION DES RÉSULTATS

L'expression des résultats doit tenir compte de : la pureté des étalons (10.4.1), du taux de récupération des traceurs d'extraction/dérivation (10.4.5).

10.4.8 OUTILS DE L'ASSURANCE QUALITÉ

Les CILs adaptées sont répertoriées en annexe X.

10.5 CHLOROALCANES À CHAÎNE COURTE(SCCP)

10.5.1 ÉTALONS

La qualité des résultats de mesure des SCCP est fonction de celle des étalons. En raison de l'intérêt récent pour les SCCP, il n'y a qu'une seule provenance (Dr. Ehrenstorffer®) ; toutes les références commercialisées sont issues de cette provenance. Les substances individuelles n'étant pas actuellement disponibles, il en résulte que la pureté des étalons commerciaux ne peut être déterminée à un coût acceptable.

Les étalons sont stables 2 semaines après ouverture : au-delà, une modification de la composition en chaînes courtes (C10) est observée.

10.5.2 CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

Les membres d'AQUAREF ont observé une stabilité des échantillons pendant 14 jours à 4±3°C avant extraction⁷.

Des tests réalisés par SGS ont montré une stabilité des extraits dans l'hexane pendant 3 semaines à la même température.

Toutefois, l'expérience sur ces substances est encore trop parcellaire pour que ces observations constituent plus qu'une recommandation. Dans tous les cas, il est recommandé de préserver les échantillons de la photodégradation par l'emploi de verrerie inactinique.

10.5.3 SCCP ET MES

Des travaux menés par l'INERIS⁹ ont montré que la totalité des SCCP était liée à la phase particulaire dès 30 mg/L de MES. Ces mêmes travaux ont cependant montré qu'une extraction liquide/liquide répétée était applicable jusqu'à 300 mg/L de MES.

Ce guide préconise une filtration avec traitement séparé des phases aqueuses et particulaires dans un souci d'homogénéité, mais il appartient à chaque laboratoire de valider sa méthode. Cf. Tableau.

10.5.4 PROTOCOLE D'EXTRACTION

L'extraction liquide/liquide de l'échantillon brut < 150 mg/L de MES ou de la phase aqueuse, avec un solvant adapté aux substances apolaire (DCM ou hexane), est recommandée. Il n'est pas nécessaire de répéter l'extraction

Si les MES sont séparées elles doivent être extraites a minima sous agitation. L'expérience des membres du SGT-8 concerne exclusivement l'extraction pressurisée par solvant (PFE).

L'analyse par spectrométrie de masse étant insuffisante à lever toutes les interférences potentielles dans le massif chromatographiques des SCCP, la purification de l'extrait (phase aqueuse) décrite par la norme NF EN ISO 12010 constitue une pratique efficace. Il convient d'être particulièrement vigilant au remplissage de la colonne (canaux préférentiels). Le volume d'élution approprié est à valider en fonction de la configuration du matériel choisie par le laboratoire.

Concernant la phase particulaire, les interférences sont plus nombreuses, notamment en raison de la présence persistante de PCB dans les sédiments. Il est donc nécessaire de prévoir une quantité plus importante d'adsorbant pour purifier (typiquement 3 x la quantité utilisée pour les eaux). Une élution fractionnée est recommandée¹⁰.

10.5.5 ETAPE D'ANALYSE INSTRUMENTALE

L'analyse des SCCP prend en compte toute une famille de polluants comprenant pas moins 3500 congénères. Les mélanges techniques utilisés dans l'industrie, qui constituent l'intégralité des intrants environnementaux, sont caractérisés en particulier par leur taux de chloration. Ce taux de chloration est le résultat de la combinaison de la longueur de chaîne avec le nombre d'atome de chlore présent dans la molécule. Pour prendre en compte au mieux l'ensemble des congénères, il convient donc que l'étalonnage de la méthode chromatographique prenne en compte plusieurs taux de chloration.

⁹ ANALYSE DE SUBSTANCES PRIORITAIRES ET ÉMERGENTES DANS LES EAUX- Influence des matières en suspension sur le dosage de polluants organiques dans les eaux de rejet : étude des organoétains, composés perfluorés, et des chloroalcanes à chaînes courtes - DRC-12-118929-01419A - <http://www.aquaref.fr/influence-des-mati%C3%A8res-en-suspension-sur-le-dosage-de-polluants-organiques-dans-les-eaux-de-rejet-%C3%A9t>

¹⁰ Analyse de substances prioritaires dans les sédiments (SCCP), 2011, INERIS-DRC-11-112048-02877A - <http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/analyse-de-substances-prioritaires-dans-les-sediments-sccp>

On parle alors d'un étalonnage multivarié. Un étalonnage monovarié avec un étalon unique conduit à des biais de mesure pouvant atteindre 400 %.

De manière analogue, l'ion le plus souvent observé dans les spectres de fragmentation des SCCP est l'ion 327. Pour autant, il n'est pas absent des spectres de fragmentation des interférents potentiels, c'est pourquoi il est particulièrement important de pouvoir suivre non pas seulement la transition quantifiante 423 -> 327 mais aussi les transitions caractéristiques 423 -> 375 et 409 -> 327, observées en GC/MS/NCI. Une variation supérieure à 50 % sur l'un de ces rapports indique de manière quasi certaine la présence d'une interférence.

Le caractère méthodo-dépendant de la mesure amène le SGT-8 à recommander exclusivement l'application de la norme NF EN ISO 12010.

10.5.6 RESTITUTION DES RÉSULTATS

Les résultats sont à exprimer comme la somme des SCCP (chaines C10 à C13) ayant un taux de chloration compris entre 49 % et 67 %.

10.5.7 OUTILS DE L'ASSURANCE QUALITÉ

Des CIL sont disponibles en France et en Europe (www.pt-wfd.eu).

10.6 PBDE

10.6.1 ETALONS

Des étalons ^{13}C , des MRC de matrices solides ainsi que sous forme de solutions étalons¹¹, sont commercialement disponibles pour l'ensemble des composés réglementaires. En particulier, la solution SRM 2257 contient plus de 40 congénères qui permettent de s'assurer de l'absence d'interférence dans le protocole analytique.

Il convient de vérifier la pureté de marquage des étalons ^{13}C , et d'en tenir compte dans l'expression des résultats.

Que le laboratoire utilise des solutions de référence (non marquées) multi-substances commerciales, ou prépare lui-même des solutions multi-substances à partir de substances de références individuelles, pour une analyse par MS/NCI, il vérifiera au préalable sur un profil de courant ionique total (TIC) que la répartition des substances est similaire à celle des échantillons, afin de ne pas entacher la mesure d'effets de ségrégation au cours du processus de NCI.

Pour la quantification du BDE 209, un étalon interne (EI) marqué au ^{13}C est le seul fournissant des garanties quant au comportement identique entre EI et substance à doser, en particulier la ségrégation dans l'injecteur. En raison de la miscibilité limitée du BDE 209 dans les solvants d'analyse courants, les solutions mères de BDE 209 seront réalisées exclusivement dans le toluène.

Il est recommandé d'ajouter un EI par niveau de bromation. Un nombre de 3 EI répartis sur l'ensemble du chromatogramme est requis. Si l'analyse ne comprend pas d'ionisation chimique négative, alors la dilution isotopique est obligatoire pour compenser la ségrégation lors de l'ionisation des différents BDE.

¹¹ NIST SRM 2257 et 2258

10.6.2 CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS :

Le PDE 209 est connu pour être thermolabile, et l'ensemble des PBDE sont photodégradables : il convient donc de conserver les échantillons et étalons à l'abri de la lumière et à une température de 4 ± 3 °C.

Un flaconnage en verre brun est recommandé. Les échantillons sont à prétraiter dans les 48 heures suivant le prélèvement. Un extrait peut être conservé jusqu'à 2 semaines à -18°C.

10.6.3 PRÉCAUTIONS PARTICULIÈRES

Pendant toutes les étapes de prétraitement et d'analyse, l'usage de verrerie inactinique est fortement recommandé. Les échantillons bruts ainsi que toutes les préparations intermédiaires doivent être replacés au réfrigérateur entre deux étapes de préparation. Une "ambiance verte" est un plus.

10.6.4 PBDE ET MES

Cf. Tableau4.

10.6.5 ETAPE D'ANALYSE INSTRUMENTALE

L'analyse des BDE est réalisée par couplage GC/MS. En effet, de nombreuses interférences sont possibles en ECD, elles sont moins nombreuses en GC/MS. En particulier, le 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle (PBB-153) et le tétrabromobisphénol A peuvent interférer avec le BDE-154 et le BDE-153, respectivement, quelles que soient les concentrations. En cas de détection par ECD, la mise en œuvre de deux colonnes de polarité différente est impérative. En GC/MS, l'emploi de l'ionisation chimique négative (NCI) permet un gain notable de sensibilité.

- Pour éviter les pertes en BDE 209 dues à sa dégradation thermique dans la chaîne chromatographique, il est impératif d'optimiser les paramètres chromatographiques. Il est recommandé de mettre en œuvre une colonne de séparation courte (typiquement 15 m),
- Privilégier une rampe de température d'injection de forte pente,
- Limiter la température de l'injecteur, le temps de séjour et privilégier l'utilisation d'insert désactivés et de seringues inertes spécifiques,
- Ne pas pratiquer d'injection "on-column",
- Limiter la température du four durant l'acquisition des données à 310°C.

La norme NF EN ISO 22032 fournit un exemple de protocole analytique adéquat, qui peut être adapté en fonction de l'expérience du laboratoire : l'alumine basique donne en général des résultats satisfaisants pour la purification des extraits, en remplacement de la colonne multi-couches de la masse.

10.6.6 RESTITUTION DES RESULTATS

L'arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets demande la restitution de la somme des BDE. L'incertitude associée à la somme devra tenir compte des incertitudes individuelles sur chacun des termes de la somme.

10.6.7 OUTILS DE L'ASSURANCE QUALITÉ

Des CIL sont disponibles en France et en Europe.

Des MRC de matrice solide et sous forme de solution étalon sont disponibles auprès du NIST. Ces dernières sont très utiles pour vérifier les coélutions avec des BDEs autres que les substances réglementaires.

11. RESTITUTION

La restitution des résultats doit être conforme aux termes du marché et respecter les exigences réglementaires. En particulier, elle comportera toutes les méta données nécessaires à l'explicitation des résultats prévus par le marché.

Elle permettra de déterminer de manière non équivoque si le résultat de l'analyse est une donnée brute, une donnée corrigée du blanc de méthode, une donnée corrigée du rendement. L'incertitude analytique sur le résultat sera exprimée avec un facteur d'élargissement $k=2$.

Le marché précise également les délais de conservation des échantillons ou préparations en vue d'analyse à refaire.

12. AUTRES DOCUMENTS

Les documents ci-dessous sont à prendre en considération :

TYPE	Libellé
Document AQUAREF	Aide technique Assurance Qualité liée à l'analyse Définitions et Recommandations http://www.aquaref.fr/aide-technique-assurance-qualite-liee-analyse-definitions-recommandations
Document AQUAREF	Guide technique opérationnel pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel http://www.aquaref.fr/Guide_Technique_prelevementRejetMicropol_2011_V1
Avis JORF	Liste des substances avec performances associées http://www.labeau.ecologie.gouv.fr/doc/avis_21_01_2012.pdf

(adresses internet : versions en vigueur à la date de publication de ce guide)

Ils sont disponibles sur le site d'AQUAREF.