

SGT 4 : La conservation des échantillons avant analyse

B. LEPOT
INERIS

OBJECTIF



- Définir des recommandations générales en termes de prélèvement et prétraitement des eaux de rejets avant analyse
- Etablir un tableau de synthèse des données existantes (norme, expérience)

En vue de préserver l'intégrité de la composition de l'échantillon en limitant la dégradation et l'adsorption sur les parois entre le prélèvement et l'analyse. Partition dissous/particulaire généralement difficile à conserver autrement que par le froid appliqué pendant 24 h maximum.

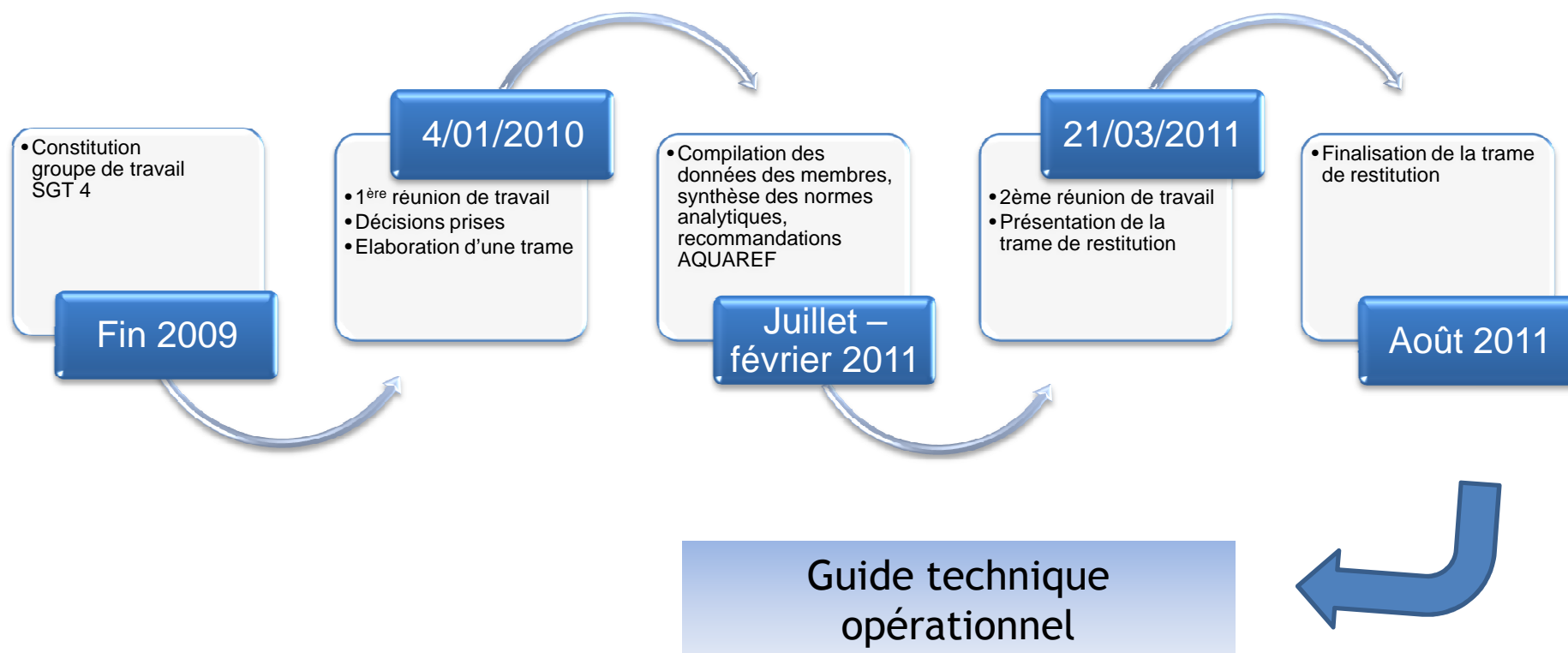
La phase d'échantillonnage n'a pas été abordée, les conditions de conservation existant déjà (prélèvement réfrigéré – exigences RSDE/STEU)

POURQUOI?



- Difficile :
 - préserver l'intégrité de l'échantillon entre échantillonnage et analyse en terme de concentration et de partition,
 - limiter la disparition de certaines molécules (biodégradation, adsorption sur les parois, volatilisation),
 - minimiser la modification de la partition de substances entre phases dissoute et particulaire.
- Encore plus vrai lors de la recherche de micropolluants à l'état de traces dans les effluents urbains et industriels
- Incohérence existante entre normes analytiques et/ou guide ISO 5667 sur le délai de conservation avant analyse
- Certaines substances RSDE ou STEU : aucune données

COMMENT



DECISIONS PRISES (réunions)



1. Prise en compte des évolutions du projet ISO 5667-3 sur les conditions de réfrigération différentes durant le transport et au laboratoire :
 - Transport : stockage des échantillons dans une enceinte réfrigérée capable de maintenir une température entre **2 et 8 °C** . La température de l'enceinte réfrigérée devra être contrôlée.
 - Laboratoire : stockage des échantillons à une température entre **1 - 5 °C**.

2. Contrôle à réception des enceintes réfrigérées réalisé par laboratoire
 - La question de l'utilisation des données d'analyses quand la température a dépassé 8°C reste posée. Le laboratoire devra définir des critères d'acceptabilité des échantillons si dépassement (>8°C).

3. Réception au plus tard 24 heures après le conditionnement sur le terrain

DECISIONS PRISES (réunions)



4. Pour des raisons de sécurité du personnel préleveur, ajout des agents de conservation **préférentiellement au laboratoire** dès réception des échantillons.
 - Si délai > à 24 heures : agents de conservation sur le terrain en concertation avec laboratoire



Précautions seront émises et les risques associés présentés (p. ex. Mettre étiquette indiquant la nature du conservateur et la présence d'« acide » concentré le cas échéant).

5. Le groupe a également échangé sur le moyen de contrôle du délai de mise en analyse : demander les dates de prétraitement, extraction,...

DECISIONS PRISES (réunions)



6. Elaboration d'une trame synthétique (recto/verso) « tableau de synthèse portant sur l'ensemble des substances retenues » :

- En recto : Recommandations générales en termes de prélèvement et prétraitement des eaux de rejets
 - Définition des responsabilités
 - Type de flaconnage
 - Remplissage du flacon sur site
 - Méthodologie : Ajout d'agent de conservation lorsque les flacons sont remplis à ras bord
 - Température de conservation au laboratoire [après stabilisation des échantillons]
- En verso : Informations spécifiques aux substances
 - Propriétés des substances [hydrophobe, hydrophile]
 - Conservation au laboratoire si le délai de 24 h est respecté entre la fin du prélèvement et la mise en analyse
 - Durée de stockage après prétraitement
 - Sources des données

7. Sources des données : normes analytiques, ISO 5667-3, retours d'expériences du SGT 4 et travaux AQUAREF

DECISIONS PRISES (réunions)



8. Substances

- DCO, COT, COD, MES
- HAP
- Métaux
- DEHP
- BDE
- Organoétains
- Endosulfan
- Pentachlorophénol ,Chlorophénols
- Alkylphénols
- Alachlore
- Chloroalcanes
- PCB
- COV
- Chlorobenzènes
- Intégration au fil de l'eau de substances nouvelles afin de couvrir au final la liste des substances du RSDE

CONCLUSIONS / RECOMMANDATIONS SGT 4



Recommandations générales en termes de prélèvement et prétraitement des eaux de rejets

Définition des responsabilités

.Les responsabilités (prélèvement, transport pour l'acheminement des échantillons, réception des échantillons au laboratoire, analyse) doivent être clairement définies en amont, au moment de la commande.

.Une étroite collaboration entre les préleveurs et les analystes est primordiale afin d'assurer le bon déroulement des opérations d'échantillonnage et d'analyses, de minimiser le volume à collecter et de connaître la liste des paramètres à quantifier.

Type de flaconnage

La nature et le volume des flacons sont définis par le laboratoire d'analyses en amont des opérations de prélèvement. Le laboratoire doit en particulier vérifier l'absence de polluants dans le flaconnage mis en oeuvre (réalisation de blanc de flacon).

Micropolluants organiques, MES, COT, COD, DCO :

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

Métaux (hors mercure) :

- . Flacons en polyéthylène.
- . Bouchons contenant une capsule en polymères perfluorés ou en polyéthylène haute densité.

Mercure :

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

INERIS

maîtriser le risque
pour un développement durable

Journée de restitution et d'échange
Aquaref - AELB

CONCLUSIONS / RECOMMANDATIONS SGT 4



Remplissage du flacon sur site

- **Ras bord (RB)** : Micropolluants organiques, DCO, COT, COD, organoétains.
- **Non à ras bord (NRB)** : Métaux, Mercure, MES

Méthodologie : Ajout d'agent de conservation lorsque les flacons sont remplis à ras bord

La nature et la qualité des agents de conservation (réactifs) sont définis par le laboratoire d'analyses en amont des opérations de prélèvement.

Le laboratoire doit en particulier vérifier l'absence de contamination dans les réactifs mis en oeuvre (réalisation de blanc de réactif). Le prétraitement devra avoir lieu le plus tôt possible après l'échantillonnage.

Dès réception au laboratoire :

- . Remise à température et homogénéisation de l'échantillon
- . 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

CONCLUSIONS / RECOMMANDATIONS SGT 4



Température de transport

. $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ en enceinte réfrigérée



Délai maximal autorisé à respecter entre la fin du prélèvement et la réception en laboratoire = 24 h

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

- . Le préleveur devra réaliser sur le terrain l'étape de prétraitement lors de la confection des échantillons (cf. colonne 6, tableau au verso)
- . Une étroite concertation avec le laboratoire est indispensable afin que celui-ci définisse et fournisse les consignes, les réactifs nécessaires à ce prétraitement ainsi que les flacons en vue de la réalisation de blanc de réactif.
- . Un blanc de réactif devra être réalisé en parallèle afin de vérifier l'absence de contamination du réactif ajouté lors du prétraitement
- . Cette étape est très délicate et demande de prendre des précautions particulières en termes de sécurité de l'opérateur (lunettes, gants, blouse, masque, etc...)

Température de conservation au laboratoire

[après stabilisation des échantillons]

- . **DCO, MES, COT, COD, micropolluants organiques :**
 $3 \pm 2^{\circ}\text{C}$ à l'abri de la lumière
- . **Métaux et mercure :**
température ambiante (si prétraitement réalisé au préalable)

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

Journée de restitution et d'échange
Aquaref - AELB

CONCLUSIONS / RECOMMANDATIONS SGT 4



Substances	Propriétés des substances <ul style="list-style-type: none"> . 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 <i>(à statuer avec le</i>	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 "I" : .Acidifier à 1pH<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) .NFT 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 "I" : .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°C . Ou congeler à -20°C	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 interpréter prudemment les résultats

CONCLUSIONS / RECOMMANDATIONS SGT 4



Substances	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 <i>à statuer avec le</i>	Sources des données : . Références AQUAREF (Fiches méthode) . Normes	Recommandations particulières émises par les membres du SGT 4
Phtalates DEHP	Micropolluant organique hydrophobe ⁽¹⁾	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 : .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)	



GUIDE TECHNIQUE OPERATIONNEL

**PRATIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET DE
CONDITIONNEMENT EN VUE DE LA RECHERCHE
DE MICROPOLLUANTS ÉMERGENTS ET
PRIORITAIRES EN ASSAINISSEMENT
COLLECTIF ET INDUSTRIEL**