

Note de synthèse

Réf. : DRC-08-95687-09117B

Comparabilité des pratiques de prélèvements Exercice d'inter comparaison sur les opérations de prélèvements ponctuels

Auteur(s) : B. LEPOT,
(INERIS)

**Avec la participation des
membres du Groupe
Prélèvement (en particulier) :**

Représentants des Agences de l'Eau :

J. Durocher (AELB) ; O. Fontaine (AERMC) ;
JM. Bresson (AERM) ; M. Sarraza (AESN) ;
F. Sibien (AEAG)

Membres d'AQUAREF :

JP. Ghestem (BRGM) ; J. Lachenal (LNE) ;
P. Le Pimpec (Cemagref)

Représentants des laboratoires

S. Rauzy (ALCESE) ; M. Selve (ASLAE) ;
JP. Circal (COPREC)

CONTEXTE

La directive cadre européenne sur l'eau impose aux états membres différents programmes d'acquisition de données afin de contrôler le bon état des masses d'eau. Ces programmes mettent en jeu une chaîne d'opérations aboutissant à l'obtention d'une valeur paramétrique qui au final sera comparée aux valeurs réglementaires. Ces opérations peuvent avoir un impact important sur la qualité de la donnée finale. Il est donc important d'en assurer la qualité et la fiabilité.

En terme de contrôle, les opérations de prélèvements ne font pas l'objet de la même attention que celles réalisées par les laboratoires. Ces derniers ont l'obligation de participer régulièrement à des campagnes d'essai inter comparaison, sont agréés par le ministère de l'environnement et audités régulièrement par le comité français d'accréditation (COFRAC). Par contre, les opérations de prélèvements ne sont, aujourd'hui, pas contrôlées. Elles sont pourtant des étapes primordiales de la surveillance. La variabilité de ces opérations est souvent « oubliée » lors de l'interprétation finale des données.

Plusieurs initiatives ont été menées depuis 2006 afin de faire évoluer cette disparité. Un premier essai européen¹ d'inter comparaison a été initié par le JRC² en Italie. Il a réuni une dizaine de préleveurs. En 2007, avec le soutien des services de l'état français, un premier essai a été organisé par l'INERIS. Il a rassemblé 14 préleveurs sur la Mauldre à Epône (78). Le rapport³ dédié à cette opération « Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses » est accessible sur le site <http://www.ineris.fr/eil/>.

Dans le cadre de cet essai, chaque participant devait se rendre le même jour, sur le site indiqué, muni de ses appareils de mesures, de ses flacons, de ses systèmes de prélèvements et de ses documents qualité. Il devait réaliser un prélèvement ponctuel selon son propre protocole et selon un protocole imposé. L'analyse des échantillons prélevés était assurée par un laboratoire unique. Durant toute la campagne de prélèvements, les pratiques mises en œuvre ont été observées. En amont de l'essai, une enquête préliminaire sur le système qualité propre à chaque participant a été réalisée.

¹ *Chemical Monitoring Activity – On-site Workshop. Comparison of analytical approaches for WFD chemical monitoring a ZRC IES RWER Initiative.2007*

² *Joint Research Centre (JRC)*

³ *Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses – Essai national sur site du 26 juin 2007- INERIS-DRC-07-86076-16167B.*

1. LES PARTICIPANTS

L'essai sur site s'adressait aux organismes de prélèvements avec ou sans activité analytique et travaillant pour le programme de surveillance des eaux douces. Une représentation des préleveurs par bassin était souhaitable afin d'assurer une image nationale. Pour des raisons de contingences logistiques, le nombre maximum de participants était limité à 15. La sélection a été réalisée par les agences de l'eau. 14 préleveurs y ont participé. Seul le bassin Artois Picardie n'était pas représenté au cours de cet essai.

Les 14 organismes de prélèvements participant à cet essai étaient répartis en :

- ✓ 11 organismes de prélèvements privés possédant une activité analytique ;
- ✓ 2 organismes de prélèvements privés sans activité analytique ;
- ✓ 1 organisme de prélèvement public sans activité analytique.

2. LES PRINCIPAUX ENSEIGNEMENTS

Bilan de l'enquête en relation avec les observations sur site

Une enquête a été réalisée en amont de l'essai. Elle portait sur les démarches qualité propres à chaque organisme. Elle met en évidence :

- ↻ Une disparité importante sur la démarche qualité interne, provenant du statut des organismes de prélèvements. Les organismes de prélèvements privés, possédant une activité analytique, sont reconnus selon les référentiels d'accréditation (ISO/CEI 17025). Tandis que les reconnaissances sont de portée uniquement administrative, voire inexistantes pour les organismes de prélèvements sans activité analytique (ISO 9001 ou aucune). Aucune démarche qualité semble être initiée au sein de l'organisme de prélèvement public représenté.
- ↻ 90% des organismes de prélèvements possédant une activité analytique sont accrédités pour les prélèvements d'eaux ponctuels. L'accréditation porte essentiellement sur les eaux de rivières (90%), les eaux destinées à la consommation humaine (82%) ou les eaux de loisirs (82%). Quelques prestataires de prélèvements sont également accrédités pour l'échantillonnage automatique mais ce nombre reste faible (30%).
- ↻ Toutefois, même en l'absence d'accréditation ou de certification, des procédures « qualité et contrôle » sur le prélèvement existent au sein des organismes. Ces procédures sont accessibles aux préleveurs [copie présente dans le véhicule pour 64% des organismes ; exemplaire pour chaque préleveur à l'agence pour 21% des organismes ; 15% des organismes ne stipulent rien].
- ↻ Un atout primordial ressort pour tous les organismes de prélèvements : la traçabilité de la technique de prélèvement est assurée. Elle est précisée sur la fiche de prélèvement avec toutes les observations faites sur le site.
- ↻ Les techniques de prélèvements utilisées par les organismes de prélèvements sont :
 - ✓ à 86% prescrites et définies en interne en fonction du milieu étudié. Toutefois 33% des organismes de prélèvements laissent à leurs agents la latitude de modifier la technique de prélèvement en fonction des conditions rencontrées le jour du prélèvement ;
 - ✓ à 14% laissée au jugement de chaque agent en fonction du milieu étudié.
- ↻ La notion de « maintien des connaissances de l'agent préleveur » est prise en considération quel que soit le statut des organismes de prélèvements (93%). Ce constat masque toutefois une hétérogénéité dans les pratiques et les contenus de formation :
 - ✓ 79 % assurée par la formation interne ;
 - ✓ 7% par le biais du plan de formation annuel ;
 - ✓ 7% par formation externe.
- ↻ La fréquence du maintien des connaissances est réalisé *a minima* 1 fois par an pour la majorité des organismes (62%). Pour les autres, la fréquence est réalisée dès modification des procédures de

prélèvements (23%), ou encore suite à un recrutement de personnel ou à une inactivité supérieure à 12 mois (15%). Un organisme de prélèvement n'assure pas de suivi des connaissances au cours du temps. Il assure uniquement une acquisition des connaissances à l'embauche ou suite à une longue interruption.

- ↪ Tous les organismes annoncent que leur agent préleveur dispose d'un équipement de protection individuel, dans son véhicule, pour effectuer les prélèvements en milieu naturel. Toutefois, lors de l'essai sur site organisé le 26 juin 2007, les équipements étaient parfois limités aux bottes, gants et combinaisons. Le gilet de signalisation, le gilet de sauvetage, la trousse de premiers secours (anti-venin, solution antiseptique) et le kit de signalisation routière (21% n'en sont pas équipés) ne sont pas systématiquement présents au sein de leur véhicule. Une réflexion sur un programme de vaccination adapté peut être pertinente (leptospirose).
- ↪ La préparation et le conditionnement des appareils de terrain s'appuient à 93% sur des procédures d'étalonnage et/ou de vérification. Ces procédures sont accessibles aux préleveurs pour 86% d'entre eux. Un seul organisme de prélèvement ne possède pas de procédures d'étalonnage et de vérification.
- ↪ Les appareils de terrain oxymètre, pH-mètre et conductimètre subissent tous *a minima* un contrôle métrologique avant départ sur site. Un prestataire de prélèvement ne dispose pas de conductimètre. Pour la température, les contrôles qualité mis en œuvre par les organismes de prélèvements sont parfois inadaptés. A côté de la vérification du raccordement aux étalons nationaux (71%) dont la fréquence est variable selon l'organisme [annuellement ou trimestriellement], on trouve également le « nettoyage de la sonde » (21%), voire aucun contrôle (7%). Donc 28% des prestataires de prélèvement ne réalisent pas de contrôle métrologique sur la sonde de température, ce qui peut être dommageable pour la mesure des paramètres dépendant de la température (pH, conductivité).
- ↪ Les organismes de prélèvements, quel que soit leur statut, paraissent sensibilisés au conditionnement de leur matériel ou système de prélèvement (seau, canne). Toutefois, les pratiques observées sur le terrain sont légèrement différentes des descriptions préalables. Les systèmes les plus répandus en milieu naturel sont par ordre décroissant :
 - ✓ la technique au seau pratiquée par 100% des préleveurs ;
 - ✓ la technique de la canne de prélèvement utilisée à 86% par les préleveurs ;
 - ✓ la technique par bouteilles lestées mise en œuvre plus rarement à 57% par les préleveurs.
- ↪ Selon les organismes, le système de prélèvement est conditionné au laboratoire par un nettoyage spécifique [71% des organismes mettent en œuvre un nettoyage spécifique pour le seau ; 66% pour la canne de prélèvement et 62% pour les bouteilles lestées] ou par un rinçage réalisé sur le terrain à l'aide de l'eau à échantillonner [29% des organismes mettent en œuvre cette méthode pour le seau, 25% pour la canne de prélèvement et 38% pour les bouteilles lestées].
- ↪ Une concertation au sujet des flaconnages et des conditions de conservation existe entre les préleveurs et les laboratoires chargés d'analyser les échantillons. Toutefois, elle n'est pas systématique (14% des organismes de prélèvements précisent qu'il n'existe pas de concertation avec le laboratoire). Cette concertation en amont des opérations de prélèvement est primordiale pour tous les organismes afin de garantir la qualité des mesures (définition des quantités à prélever, fourniture des flaconnages adéquats, restitution des observations sur site).
- ↪ Les flaconnages utilisés par les organismes de prélèvements sont systématiquement fournis par les laboratoires chargés d'analyser les échantillons. Les laboratoires sélectionnent la nature et la capacité des flacons en s'appuyant sur la norme ISO 5667-3⁴, et/ou sur les normes analytiques spécifiques aux paramètres et/ou sur des procédures internes spécifiques au laboratoire.
- ↪ Pour les substances facilement dégradables, le transport des échantillons est réalisé *a minima* en enceinte réfrigérée. Cette enceinte réfrigérée peut être une simple glacière contenant des blocs eutectiques, un réfrigérateur aménagé dans un véhicule ou des containers frigorifiques.

⁴ ISO 5667-3 : « Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 3: Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau ». Pour mémoire, la norme ISO 5667-3 est seulement un guide de bonne pratique. Quand des discordances existent entre le guide de prélèvement et la norme analytique, c'est toujours les prescriptions de la norme analytique qui prévalent. Si aucune concertation préalable n'existe entre organismes de prélèvements et analystes, cette règle devra être connue des organismes de prélèvements.

Pour s'assurer de la conservation au frais pendant le transport, certains organismes de prélèvements prévoient dans leurs procédures internes un enregistrement continu de la température de l'enceinte réfrigérée (29%), d'autres contrôlent la température à réception par le laboratoire (29%), ou à différents moments de la tournée de prélèvements (14%).

- ↪ Le transport est assuré par un transporteur dans le cas de sous-traitance des analyses (43%) ou directement par l'agent préleveur lui-même lorsque l'activité analytique est intégrée (57%). Les laboratoires d'analyses, intégrés ou non, assurent dans la majorité des cas la conservation des éléments de traçabilité liée au transport.
- ↪ Les protocoles déposés avant l'essai font état de peu de points de contrôle qualité. Le terme contrôle qualité englobe ici les notions suivantes : la réalisation d'un témoin de transport, d'un témoin de terrain et d'un témoin de matériel (blancs). Deux organismes de prélèvements paraissent plus sensibilisés aux problèmes de contaminations. Ils ont instauré dans leur procédure soit un témoin de flaconnage (blanc de flaconnage), soit un témoin de température.

3. LES ACTIONS A ENGAGER

Les résultats de l'enquête et les pratiques observées sur site montrent qu'il peut y avoir parfois une incidence de l'opération de prélèvement sur la qualité de la mesure *in fine*. Des recommandations d'améliorations, lorsqu'elles semblent nécessaires, sont proposées ci-après. Elles pourront être valorisées dans le cadre du programme de surveillance des eaux douces et être intégrées lors de l'élaboration de nouveaux programmes de prélèvements en vue d'améliorer cette étape primordiale de la chaîne de mesure.

CHECK-LIST DES CHOSES A FAIRE ET A NE PAS FAIRE		
CONSTAT SUR LE TERRAIN ET/OU LORS RESTITUTION QUESTIONNAIRE QUALITE	RECOMMANDATIONS	A LA CHARGE DE
Information fournie par le commanditaire de la station de mesure		
Informations souhaitées par les préleveurs sur la fiche descriptive : coordonnées géographiques, photos de la station, 2 cartes à échelles différentes, informations sur l'accès, notion profondeur du cours d'eau, état des berges, finalité de la station	Harmoniser les trames au niveau national « fiche descriptive d'une station de mesure » en prenant en compte les souhaits des préleveurs (sauf notion finalité de la station). Notions à définir de façon pragmatique	COMMANDITAIRES [Groupe Prélèvement]
Découverte de la station de mesure		
Non-reconnaissance réelle de la station de mesure par l'agent avant toute opération <i>Il s'appuie sur la reconnaissance de la station réalisée par les commanditaires lors de l'élaboration de la fiche</i>	Notification écrite de toute observation inhabituelle. Une liste de situations inhabituelles sera définie par le Groupe Prélèvement afin de faciliter le préleveur	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Pas de restitution de la valeur limnimétrique pour 2 préleveurs	Lecture et indication de la valeur limnimétrique	Groupe Prélèvement
Report des informations de terrain		

CHECK-LIST DES CHOSES A FAIRE ET A NE PAS FAIRE		
CONSTAT SUR LE TERRAIN ET/OU LORS RESTITUTION QUESTIONNAIRE QUALITE	RECOMMANDATIONS	A LA CHARGE DE
Trame de restitution différente d'une agence de l'eau à une autre Souhait des agents de prélèvements d'avoir une trame unique pour le réseau de surveillance des eaux	Harmoniser <i>au minima</i> les informations terrain entre les 6 agences en élaborant d'une trame de restitution unique	COMMANDITAIRES [Groupe Prélèvement] AQUAREF
Grande diversité dans le contenu des fiches de prélèvements (format de restitution, codification avec ou sans légende)	Homogénéiser les pratiques en imposant les codes de restitution SANDRE Définir une méthodologie commune pour la lecture des paramètres teinte, couleur etc	COMMANDITAIRES [Groupe Prélèvement]
Mesures in situ ou sur site		
Absence de conductimètre pour un préleveur	Avoir en sa possession les appareils de terrain nécessaires à l'évaluation des caractéristiques du cours d'eau [a minima : thermomètre, oxymètre, pH mètre et conductimètre]	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Casse d'une sonde de pH sur le site	Prévoir des sondes de rechange conditionnées, en nombre suffisant dans son véhicule, en cas d'incident de fonctionnement	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Contrôle métrologique des appareils de terrain		
Procédures non accessibles aux préleveurs (concerne 2 organismes)	Mise à disposition des procédures dans le véhicule	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Absence de procédures de vérification et d'étalonnage pour les appareils de terrain (concerne un organisme de prélèvement)	Mettre en place les procédures d'étalonnages et de vérification des appareils de terrain	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Absence de contrôle métrologique pour la température (concerne un organisme de prélèvement) ou simple nettoyage de la sonde de température	Vérification du raccordement aux étalons nationaux indispensable Démonstration par certificat d'étalonnage	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Contrôle métrologique réalisé en laboratoire avant leur départ ou sur site avant prélèvement	Instaurer un contrôle métrologique en fin de campagne de prélèvement ou en fin de journée de prélèvement afin de maîtriser une dérive éventuelle des appareils au cours du temps	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Organisation sur le terrain de son espace de travail		
Poser les flacons et/ou les bouchons à même le sol	Utiliser des casiers à échantillons	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Poser la corde à même le sol	Eviter de laisser la corde traîner à même le sol (enrouleur, etc....)	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Utiliser le seau de prélèvement comme moyen de transport sur le site	Protéger le seau (système de prélèvement) de toute éventuelle contamination Eviter d'utiliser le seau comme moyen de transport de matériels (bottes, corde etc...)	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Contrôle qualité du matériel de prélèvement avant départ sur site		
Nettoyage du système de prélèvement (seau, canne) avant	Nettoyage obligatoire avant le départ, à compléter	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE

CHECK-LIST DES CHOSES A FAIRE ET A NE PAS FAIRE		
CONSTAT SUR LE TERRAIN ET/OU LORS RESTITUTION QUESTIONNAIRE QUALITE	RECOMMANDATIONS	A LA CHARGE DE
départ sur site réalisé par les organismes Ou simple rinçage avec l'eau à échantillonner	systématiquement de 3 rinçages avec l'eau à échantillonner afin d'éviter les contaminations liées au transport et les contaminations d'un site à l'autre Utiliser du matériel propre	PRELEVEMENTS
Système de prélèvement / Flaconnage / Nature des matériaux		
Seau, godet, flaconnage de transvasement pigmenté (rouge, jaune, noir, etc...)	Bannir les matériaux pigmentés pour le système de prélèvement : matériaux non inertes (relargage métaux, phtalates etc...)	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Flacons en PVC, recyclage d'emballages ménagers etc....	Vérifier l'absence de polluants dans le flaconnage mis en œuvre. Un contrôle des flacons doit être réalisé (blanc de flaconnage) par les laboratoires d'analyse à chaque nouveau lot	PRESTATAIRES D'ANALYSES PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS : REFUS DES FLACONNAGES NON CONFORMES
Bouchons de flacons colorés (bleu, rouge)	Privilégier les bouchons équipés d'une capsule de téflon (PTFE) ou de PEHD (métaux, micropolluants organiques)	PRESTATAIRES D'ANALYSES PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS : REFUS DES FLACONNAGES NON CONFORMES
Assurance Qualité - Echantillonnage sur site		
Absence de points de contrôle qualité (blanc de transport, blanc de terrain, blanc de matériel entre deux sites) dans les protocoles qualité.	En cas de suspicion de présence de polluants ou dans des cas particuliers, le blanc de terrain sera à mettre en œuvre	PRESTATAIRES D'ANALYSES PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Personnel		
Equipement de protection individuel parfois réduit aux bottes et aux gants	Application de la réglementation (Code du travail, etc...)	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Hétérogénéité dans le maintien des compétences des agents de prélèvement	Instaurer un suivi des compétences par formation interne et/ou externe Organiser des journées d'échanges et d'informations sur le prélèvement	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS COMMANDITAIRES
Paramètres spécifiques étudiés : MES, Nitrites, Orthophosphates, Baryum, phtalates, COHV		
Quel que soit le paramètre (phtalates...)	Triple rinçage obligatoire du système de prélèvement et des flacons en début de prélèvement	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
MES : Variabilité de 44% pour le paramètre MES	Homogénéiser le volume prélevé afin d'éviter tout phénomène de décantation Réaliser un remplissage fractionné (par exemple : 1/3 ; 1/3 ; 1/3) au moment de la confection des flacons	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS
Nitrites : valeurs aberrantes lors de l'essai Organismes de prélèvements n'ayant pas rempli à ras bord les flacons destinés aux nitrites	Remplir les flacons à ras bord afin d'éviter une évolution des formes azotées	PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS

CHECK-LIST DES CHOSES A FAIRE ET A NE PAS FAIRE		
CONSTAT SUR LE TERRAIN ET/OU LORS RESTITUTION QUESTIONNAIRE QUALITE	RECOMMANDATIONS	A LA CHARGE DE
<p>Baryum : valeurs aberrantes lors de l'essai</p> <p>Organisme de prélèvement utilisant des matériaux colorés, et un répartiteur en plastique lors du remplissage des flacons destinés aux métaux</p> <p>Organisme de prélèvement ayant acidifié les échantillons sur site</p>	<p>Bannir les flaconnages pigmentés reconnus comme pouvant relarguer des métaux traces.</p> <p>Filtration obligatoire à 0,45 µm (à réaliser de préférence sur site et en veillant à l'absence de contamination due à la filtration*)</p> <p>Stabilisation de l'échantillon sur site ou au laboratoire dans les 24-48h suivant le prélèvement par de l'acide nitrique (au minimum de qualité "pour analyse de traces" et dans tous les cas compatible avec les limites de quantification visées)</p> <p>Transport à température ambiante</p> <p>*Si la filtration n'est pas effectuée sur site, l'échantillon sera transporté en glacière à 5 ± 3°C. La filtration puis l'acidification seront réalisées dès réception au laboratoire et au maximum dans les 24-48h après prélèvement.</p>	<p>PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS ET D'ANALYSES</p>
<p>COHV : valeurs aberrantes lors de l'essai</p> <p>Organismes de prélèvements n'ayant pas rempli les flacons à ras bord</p>	<p>Remplir les flacons à ras bord dans le cas où le laboratoire d'analyse réaliserait une prise d'essai dans le flacon confectionné</p> <p>Remplir les flacons au 2/3 dans le cas où ces flacons s'adapteraient directement sur le passeur d'analyse (non-ouverture du flacon pour transvasement avant analyse)</p> <p>Existence de prescriptions détaillées de la part du laboratoire analytique.</p>	<p>PRESTATAIRES DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS ET D'ANALYSES</p>

La majorité des actions à mettre en œuvre sont à la charge des organismes de prélèvements. La production à terme d'un document national d'harmonisation pour le prélèvement des eaux superficielles ainsi que la mise en place d'une éventuelle formation prélèvement pourront contribuer à faciliter les démarches des organismes de prélèvements.