



Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

PRATIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET DE CONDITIONNEMENT

(mesure de micropolluants en assainissement)

Bilan et Perspective des sous-groupes techniques (SGT)

(mars 2010)

J.-M. CHOUBERT et M. COQUERY (Cemagref), B. LEPOT (Ineris)

Rappels

Séminaire « Pratiques d'échantillonnage en assainissement » (nov. 2008)

1. Molécules et matrices analysées

●^a

2. Objectifs visés

3. Stratégie d'échantillonnage

Disparités des pratiques

4. Matériel spécifique utilisé (échantillonnage)

5. Conditionnement, acheminement, arrivée laboratoires

6. Propreté de la chaîne de prélèvement-conditionnement

7. Tests spécifiques

Énonciation de règles de bonne pratique

Tableau 1. Démarche indispensable en amont de l'analyse pour la qualité des données de micropolluants en assainissement.

ETAPES	SOURCES D'ERREUR	SOLUTIONS PREVENTIVES	AQUAREF	Cemagref	ONEMA
- 1 - ECHANTILLONNAGE	Stratégie inadaptée	Visite préliminaire. Echantillonnage représentatif de la masse d'eau ciblée. Connaissance du rythme des apports, du temps de séjour dans le procédé d'épuration. Cibler le temps approprié (temps sec ou de pluie selon l'objectif). Vérifier la position du point de prélèvement en entrée (avant retour en tête) ;			
	Technique inadaptée : <i>a) masse d'échantillon trop faible</i> <i>b) modification par adsorption, volatilisation</i> <i>c) contamination</i>	Echantillonneur automatique réfrigéré. Récipients collecteur et tuyaux propres ; Nature des matériaux spécifique aux substances recherchées : <i>a) Prévoir le volume d'échantillons nécessaire aux analyses avant le démarrage de l'échantillonnage ;</i> <i>b) Stockage à l'abri de la lumière 24 h au plus (ex. adsorption des métaux, photodégradation de certaines hormones) ; Prévoir un mode de prélèvement spécifique pour les substances volatiles ;</i> <i>c) Utilisation du matériel de nature spécifique ayant impérativement subi un lavage approprié ; contamination détectée en réalisant régulièrement des blancs du système de prélèvement/échantillonnage.</i>			
- 2 - CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS	Flaconnage (volume, nature)	Flacons fournis par les laboratoires d'analyses selon plan d'échantillonnage (nombre de points de prélèvements, nombre d'échantillons par point) ; ne pas interchanger les bouchons entre flacons ;			
	Echantillons non homogène	Utilisation systématique d'un système d'homogénéisation mécanique ne modifiant pas l'échantillon. Vérifier l'efficacité de la procédure.			
	Contamination (contact, atmosphère, ligne conditionnement)	Ne pas toucher l'échantillon (même avec des gants), ne pas fumer ; Contrôle de la contamination en réalisant régulièrement des blancs du système de prélèvement/échantillonnage.			
- 3 - ACHEMINEMENT DES ECHANTILLONS	Conditions	Caisses isothermes fermées avec accumulateurs de froid ; Efficacité du maintien de la température par mesure de la température des échantillons à la réception.			
	Durée	Transporteur express ;			
	Casse	Emballer les flacons de verre. Bien fermer les bouchons des flacons et les disposer verticalement. Limiter les mouvements horizontaux et verticaux dans les caisses isothermes.			

REFERENCES

ISO 5667-10 (1992). Partie 10 : Guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires. 20 p.

INERIS-DRC-CHEN-25580-P06-M04/02.0603 (2002). Cahier des charges technique des opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau en application de la circulaire du MAI E (NOR : A1 ECU21006U) du 4 février 2002 relative à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées

Delattre, C., Galhaut, S., Humbel, X., Jandin, P., Lazzarotto, P., Schneider, K. (2004). Substances prioritaires de la directive cadre européenne. Vers une meilleure maîtrise des prélèvements d'effluents. Techniques Sciences et Méthodes 11 p. 23-31

FD T 90523-2 sur le prélèvement d'eau résiduaire

NF EN ISO 5667-3 (2004). Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau. 36 p.

US Geological Survey (2005). Handbooks for Water-Resources Investigations. National field manual for the collection of water-quality data. Techniques of Water-Resources Investigations, Livre n°9. Chapitres A.1 à A.6.

NF EN ISO 19458 (2006). Echantillonnage pour analyse microbiologique. 29 p.

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

Annexe 5 de la circulaire Post-RSDE (2009). Prescriptions techniques applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses. 25 p.

Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Coquery M. (2009). Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées. Les prescriptions techniques du projet de recherche AMPERES. Techniques Sciences et Méthodes n°4, pp. 88-101.

Les besoins complémentaires

- ✓ La circulaire du 5 janvier 2009 « action RSDE - 2 » qui fixe les modalités de la surveillance des substances **dangereuses** dans les rejets industriels est accompagnée de **prescriptions techniques** (annexe 5) applicables aux opérations de prélèvements et d'analyses
... recommandations analogues pour les STEP urbaines (en cours)
- ✓ **Prescriptions existantes à mieux expliciter pour :**
 - Le **conditionnement** : protocole d'homogénéisation non défini
 - Les **blancs** de prélèvement / vérification : protocole non défini
 - La **nature du flaconnage** à choisir pour une recherche simultanée de différentes substances : non défini
 - La **conservation** des échantillons avant analyse : techniques alternatives à la température et <24h avant analyses labo ?
- ✓ Des guides existent (ISO 5667-10 et 5667-3; FD T 90-523-2)
... MAIS des **lacunes** ou **informations contradictoires**

Points à documenter

✓ des **éléments nouveaux** doivent être apportés sur les points suivants :

- L’homogénéisation lors du conditionnement ;
- Les blancs de prélèvement et les procédures de vérification ;
- Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage ;
- La conservation des échantillons avant analyse.



2009/2010

- Les perturbations induites par les systèmes de prélèvement en place en permanence sur les stations d’épuration ;
 - Les incertitudes liées aux échantillonneurs automatiques ;
 - La faisabilité des prétraitements des échantillons sur site ;
 - La formation des opérateurs de terrain.
- Elaboration d’un support de cours.



2010/2011

Démarche engagée

- ✓ **Etat de l'art des connaissances** (mars 2009)
 - Pratique existante (solutions préventives et curatives)
 - Identification des points restant à éclaircir

- ✓ **Lancement d'une consultation** (juin 2009)
 - Questionnaire
 - *participants au séminaire de nov 2008*
 - *membres du groupe AFNOR-T91E (Qualité eaux - échantillonnage)*

- ✓ **Constitution de groupes de travail thématiques (SGT)**
 - Traitement des données du questionnaire
 - Recherche d'un animateur pour chacun (sept 2009)
 - Réunions de démarrage (déc 2009)

Participants

✓ **31 réponses positives au questionnaire**

✓ **Traiteurs d'eau**

Grand Lyon, Veolia Environnement, Suez Environnement, Eurofins, Total, INSA Toulouse, Cemagref

✓ **Laboratoires**

Groupe SGS, Laboratoire ROUEN, LPTC (université Bordeaux 1), LEESU (ex-CEREVE), LERES-EHESP (ex-ENSP), INSA Toulouse, Cemagref

✓ Agence de l'Eau Loire-Bretagne, LNE, INERIS, Onema

✓ intérêt également de : SAUR, SCA-CNRS, AE-SN, INRA
Cebedeau (Belgique), Cipel (Suisse)

Fin 2009 : démarrage des 4 premiers SGT

	SGT_1	SGT_2	SGT_3	SGT_4
Sous-groupe thématique	L'homogénéisation lors du conditionnement ;	Les blancs de prélèvement et les procédures de vérification (cas préleveur apporté ou préleveur présent sur site);	Le choix de la nature du matériel et de la procédure de nettoyage du matériel de prélèvement ; Compromis si recherche de plusieurs familles	La conservation des échantillons avant analyse.
Objectif	Elaboration d'un protocole pour tests ultérieurs (2010)	Elaboration d'un protocole pour tests ultérieurs (2010)	tableau famille de substances vs. nature flaconnage et procédure de nettoyage	tableau de synthèse
façon de procéder	mise en commun des pratiques et contraintes	mise en commun des pratiques et contraintes	Mise en commun des pratiques + synthèse	mise en commun pratique des analystes
Temps à y consacrer	1 journée de réunion + 1/2 journée de rédaction	2 réunions + 1 journée de rédaction	2 réunions + 1 journée de rédaction	1 réunion + échanges de mails
Réunion réalisée	4 janv. 2010	7 déc. 2009	7 déc. 2009	4 janv. 2010
Nombre d'inscrits (% du total)	11 (34 %)	12 (38 %)	15 (47 %)	10 (31 %)
Animateur	Ineris (B. Lepot)	Cemagref (J.-M. Choubert)	Cemagref (M. Coquery)	Ineris (B. Lepot)

Extrait des principales avancées

Lors de l'échantillonnage (STEP, filière Eau)

Flacon collecteur (échantillonneur automatique) :

Flaconnage verre (10 L à 20 L), Assigné au point de prélèvement

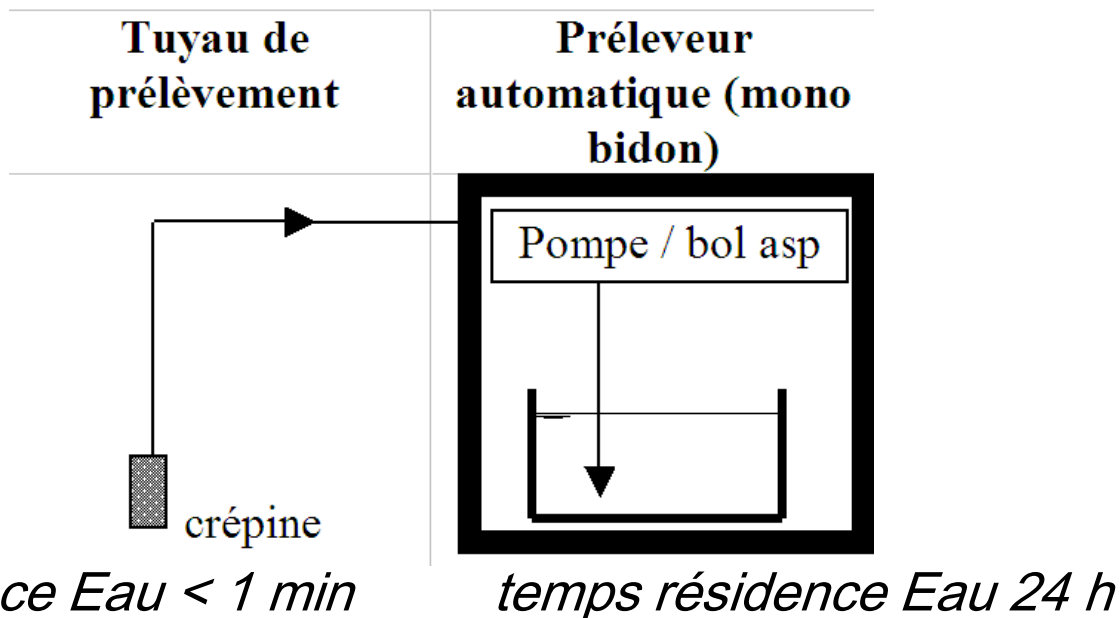
Tuyau d'aspiration en Téflon

Prélèvement par pompage ou bien par dépression

Bol en verre recommandé mais non obligatoire

échantillon moyen 24 h
asservi au débit

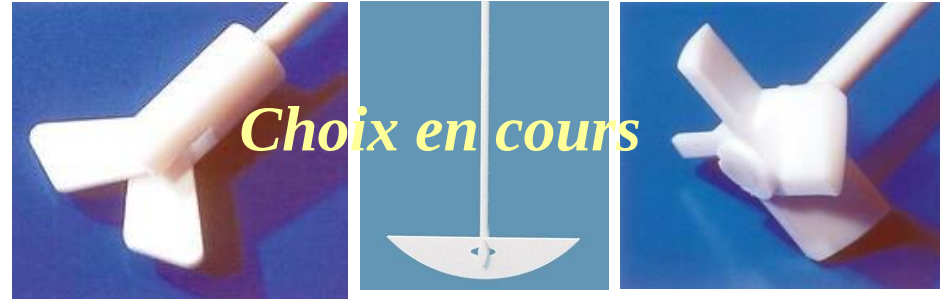
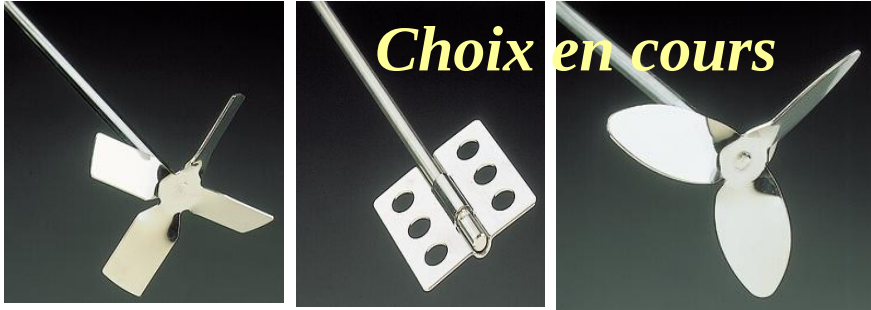
Automatique
Réfrigéré



Réflexion en cours

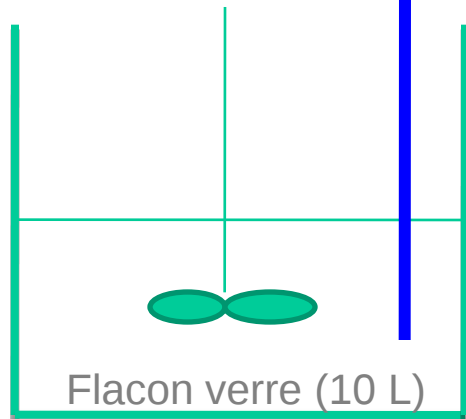
- **Définition d'une procédure de nettoyage des différents organes de l'échantillonneur :**
 - Les réactifs (détergent + eau acidifiée + solvant + rinçage à l'eau)
 - Les conditions d'application : volume, temps de contact, fréquence
 - Faisabilité pour les parties non changées (bol, bras...)
 - Gestion pour que le matériel soit dédié au site et au point de prélèvement (ex: entrée/sortie)

Lors du conditionnement...



Système homogénéisation mécanique :

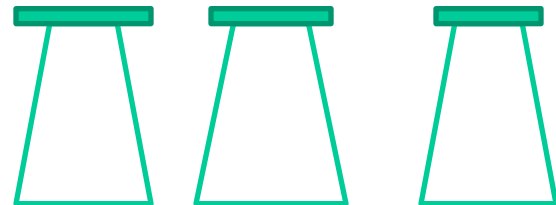
Nature (téflon, inox) ?
Forme de la pâle ?



continue ou séquentielle ?

Attention : ce système ne doit pas contaminer l'échantillon

Essais sur effluents à différents pH (**acide**, neutre, basique)



Mise en flacon :

par système de pompage ?
entonnoir de répartition ?
Mode de remplissage ?

Les blancs du système de prélèvement ?

Définition de l'Annexe 5 (RSDE - 2)

« Le blanc de système de prélèvement est destiné à vérifier l'absence de contamination liée aux matériaux (flacons, tuyaux) utilisés ou de contamination croisée entre prélèvements successifs. Il appartient au préleveur de mettre en oeuvre les dispositions permettant de démontrer l'absence de contamination. [...] il devra être fait obligatoirement sur une durée de 3 heures minimum [...] et pourra être réalisé en laboratoire en faisant circuler de l'eau exempte de micropolluants dans le système de prélèvement. »

Informations restant à préciser :

Nature de l'eau « exempte de micropolluants »: Eau robinet ? Eau déminéralisée ? Evian ? ... (conditions pH)

Domaine d'application : matériel de prélèvement ayant subi une étape de lavage

Durée de l'essai, et y a t-il un rinçage avant "Mise en route" prélèvements automatiques avant essai (mini 10 litres)

Mesures des substances volatiles

Pour les substances volatiles (COVs, BTEX et HAP légers), les prélèvements par échantillonneurs automatiques sont-ils à proscrire ?

Tests à mener pour évaluer les pertes :

- Perte lors du prélèvement ?
- Perte lors de l'homogénéisation ?



Comparaison échantillonneurs à pompe péristaltique et à système à dépression (sur 24h)

Conservation des échantillons

(entre le conditionnement et l'analyse)

Trame de synthèse en cours d'élaboration

Paramètres	Flaconnage	Particularités	Conservation durant transport	Délai entre fin de prélèvement et réception au labo	Conservation laboratoire	Délai avant étape de préparation	autre
HAP	Verre brun, Capsule téflon ou feuille de papier aluminium calcinée	À l'obscurité	Entre 2 et 8°C , contrôle par enregistreurs température	24 H maximum	Réfrigération entre 1 et 5°C		Mesure des MES en parallèle pour définir si analyse particulière et aqueuse

Quels agents de conservation ?

Perspectives

- **Démarrage des SGT supplémentaires**
 - **Essais expérimentaux**
 - **Fin 2010 :**
 - Documents écrits (protocole pour tests ultérieurs, synthèse de données)
 - Résultats d'essais expérimentaux
 - **2011 : poursuite des essais et synthèse globale**
- => Transfert : Document technique et support de formation**

SGT démarrant en 2010

	SGT 5	SGT 6	SGT 7
Sous-groupe thématique	Les incertitudes liées aux échantillonneurs automatiques : (volume prise d'essais, type de pompage, diamètre tuyaux, présence crépine, ...)	La faisabilité des prétraitements (filtration, extraction éventuelle) des échantillons sur site.	La formation des opérateurs de terrain. Elaboration d'un support de cours. Guide technique.
Objectif	essai avec plusieurs préleveurs -automatique > meme échantillons ? Et meme résultats d'analyses ?	protocole	transfert et diffusion des acquis (onema, paraclay)
façon de procéder	plan d'échantillonnage (2010) et essais à planifier (aquaref 2011)	mise en commun des pratiques des analystes	synthèse des acquis pour faire un support de cours
Temps à y consacrer	2 réunions 2010 + 1 essai (2011)	1 réunion + échanges de mails	3 réunions + rédaction
Réunion réalisée	fin 2010 (plan d'échantillonnage)	fin 2010	fin 2010
Nombre d'inscrits (% du total)	11 (34 %)	10 (31 %)	13 (41 %)
Animateur	LNE (J. Lachenal)	LEESU (J. Gasperi)	Agence de l'Eau Loire Bretagne (F. Eymery)



Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques

MERCI DE VOTRE ATTENTION

**PRATIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET DE
CONDITIONNEMENT**
(mesure de micropolluants en assainissement)

**Bilan et Perspectives
des sous-groupes techniques (SGT) (mars 2010)**

**J.-M. CHOUBERT et M. COQUERY (Cemagref)
B. LEPOT (Ineris)**