

**GUIDE DES PRESCRIPTIONS TECHNIQUES POUR LA
SURVEILLANCE PHYSICO-CHIMIQUE DES MILIEUX
AQUATIQUES**

**Opérations d'analyse physico-chimique d'eaux et de
sédiments en milieu continental**

Version 2011

TABLE DES MATIÈRES

DEFINITIONS	3
PRÉAMBULE.....	5
1. RESPONSABILITÉ DU LABORATOIRE EN MATIÈRE D'ÉCHANTILLONNAGE.....	5
1.1 Généralités	5
1.2 Flaconnage et consignes.....	6
2. CONDITIONNEMENT ET TRANSPORT.....	7
3. RÉCEPTION AU LABORATOIRE D'ANALYSES	8
3.1 Contrôles à réception (eaux et sédiments)	8
3.2 Fraction et paramètres à déterminer au préalable.....	9
4. ANALYSES AU LABORATOIRE	12
4.1 Prescriptions générales	12
4.2 Délais de démarrage des protocoles analytiques	12
4.3 Méthodes d'analyses.....	12
4.4 Paramètres	14
4.5 Résultats analytiques.....	15
5. RESTITUTION.....	16
6. DÉMARCHE QUALITÉ	18
7. AUTRES DOCUMENTS.....	19

DEFINITIONS

Les concepts et les définitions décrites ci-après sont issus des normes définies 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 interférences au niveau du système instrumental (absence de pic chromatographique au temps de rétention et/ou caractéristiques de détection (qui varient selon le type de détection mis en œuvre de l'analyte ciblée) et vérification de la ligne de base de l'instrument. Répétés au cours de la séquence d'analyses, ils permettent d'une part de s'assurer de l'absence de contaminations croisées entre les différents échantillons et d'autre part de vérifier l'absence de dérive de la ligne de base (ce qui est un signe indirect du maintien de la sensibilité du système instrumental).

S'ils restent exposés, les blancs instrumentaux peuvent également mettre en évidence des contaminations par les ambiances de laboratoire.

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

Blanc matrice : Consiste en la mise en œuvre d'un matériau naturel 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. Sa représentativité par rapport aux échantillons à analyser est déterminante à sa pertinence.

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 réalisé ou commandé par un commanditaire.

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, un type d'analyse (in situ/en labo).

Fraction : Une fraction analysée est un composant du support sur lequel porte l'analyse.

Limite de détection (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 (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 cette norme, une valeur maximale d'exactitude de 60% est exigée pour un niveau de confiance de 95%)

Norme de qualité environnementale : Concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments 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.

Station de mesure : Lieu physique sur lequel le commanditaire commande un ou plusieurs échantillonnage(s). Ce lieu peut être, selon la thématique : un tronçon de rivière, une source, un forage, un puits, un lieu géo-référencé au sein d'un plan d'eau, etc.

Quelque soit la thématique, chaque station de mesure est identifiée par un numéro national unique. Il est fourni par le commanditaire et doit être retourné avec les résultats d'analyses par le titulaire.

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

Titulaire du marché : Organisme sélectionné par le commanditaire prenant la responsabilité de la réalisation de l'ensemble des prestations demandées par le commanditaire en respectant les exigences des présentes prescriptions techniques. Il peut, dans certains cas, faire appel à des prestataires.

Tournée : Ensemble de stations de mesures d'un lot sur lesquelles sont réalisés des échantillons acheminés au cours d'un même voyage vers le laboratoire d'analyses.

Ce guide est rédigé pour tous les milieux mais il peut ne pas convenir à tous les milieux (par exemple certains points peuvent ne pas être adaptés aux eaux souterraines). Ce guide est transversal aux analyses des eaux superficielles et souterraines. Des prescriptions spécifiques en milieu considéré sont détaillées dans les guides relatifs aux opérations d'échantillonnage et prévalent sur les exigences du guide.

PRÉAMBULE

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

Le titulaire sera l'unique responsable de la transmission des résultats au commanditaire. Les résultats transmis devront être conformes au contexte d'échange 1 défini par le SANDRE (« demande de prestations et envoi ultérieur de résultats ») et respecter le code de la demande, les codes d'échantillonnage, les fractions analysées et unités par paramètre spécifiés et imposés dans la demande.

Le titulaire devra réaliser l'ensemble des opérations, avec du personnel qualifié, compétent.

Le titulaire devra s'appuyer sur les normes en vigueur.

Le titulaire devra disposer de procédures écrites décrivant l'ensemble des activités présentées dans ce document et prendre connaissance des exigences en matière de démarche qualité (§ 6: Démarche Qualité).

Le titulaire devra respecter les réglementations en vigueur en matière d'hygiène et de sécurité.

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

1. Responsabilité du laboratoire en matière d'échantillonnage

1.1 Généralités

La bonne pratique de l'échantillonnage conditionne en très grande partie la fiabilité des analyses et donc l'interprétation qui en sera faite. Pour ce qui le concerne, le prestataire d'échantillonnage prend toutes les dispositions pour assurer la représentativité et l'intégrité des échantillonnages réalisés depuis l'extraction du milieu jusqu'au laboratoire.

Le prestataire d'analyse est responsable sans délégation possible :

- Du choix technique du flaconnage et du matériel de conditionnement,
- De son approvisionnement et de la vérification de l'absence de contamination,
- De la transmission de consignes d'utilisation du flaconnage, de conditionnement et de transport des échantillons.

Dans ce cadre, il garantira la fiabilité des opérations qui sont liées à ces étapes.

Le prestataire d'analyse veillera notamment à assurer une bonne coordination entre les opérations d'échantillonnage et les analyses de laboratoire. Cette coordination est particulièrement importante pour les étapes suivantes :

- respect des délais échantillonnage-analyse,
- respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation, transport, etc

et demande une concertation étroite avec le responsable des opérations d'échantillonnage.

Cet aspect de la prestation sera précisément décrit dans l'offre. Les éléments de dialogue et de définition des responsabilités réciproques entre le prestataire des opérations d'échantillonnage et le laboratoire d'analyse devront être clairement définis dans l'offre.

1.2 Flaconnage et consignes

Les flacons, les réactifs, le matériel nécessaire au conditionnement et transport des échantillons (glacières, blocs eutectiques, ...) et, si nécessaire, les systèmes de filtration sur site (seringues, filtres, autres) devront être mis à la disposition des préleveurs par le prestataire d'analyses au minimum 3 semaines avant le début de la campagne d'échantillonnage. Ce flaconnage devra être exempt de toute contamination qui empêcherait le respect des exigences fixées dans ce document. Le laboratoire sera responsable des procédures nécessaires pour assurer que le matériel fourni est exempt de contamination (réalisation régulière de blancs de flaconnage, réactifs, matériel, ...). Ces procédures seront décrites dans l'offre.

Le laboratoire d'analyses devra privilégier des flacons à large ouverture et avoir vérifié l'absence de polluant dans le contenant mis en œuvre par un blanc de flaconnage (par exemple selon NF X06-021 : Application de la statistique – Principes du contrôle statistique de lots – *octobre 1991*). Les flacons envoyés devront être clairement identifiés.

Pour éviter les risques de casse, le préleveur utilisera des systèmes de calage des flacons fournis par lui-même ou par le laboratoire ; la responsabilité de la fourniture est à définir dans l'offre.

Les consignes liées au flaconnage (nature, volume, remplissage, manipulation), à l'étiquetage, au conditionnement (réactifs, consignes particulières de rinçage des flacons notamment, ...), aux conditions de transport sont de la responsabilité du prestataire d'analyses et seront fournies aux préleveurs au minimum 3 semaines avant le début de la campagne d'échantillonnage. Les dispositions des normes en vigueur et notamment de la norme NF EN ISO 5667-3 constituent la base de ces consignes. Les flacons contenant un agent de conservation devront être clairement identifiés. La pratique d'ajout d'agents de conservation directement dans le flacon avant l'échantillonnage n'est pas recommandée dans le cadre de ce guide. Elle est à proscrire concernant l'échantillonnage des métaux, y compris le mercure.

Le prestataire d'analyse est responsable des consignes de conditionnement des échantillons sur site et notamment des éventuelles consignes de rinçage des flacons.

1.2.1 Flaconnage destiné à l'échantillonnage d'eau

Les contenants mis en œuvre devront respecter les méthodes officielles en vigueur, spécifiques aux paramètres à analyser et/ou à la norme NF EN ISO 5667-3¹. Les biais constatés lors de l'essai sur

¹ La norme NF EN ISO 5667-3 : 2004 est un guide de Bonne Pratique. Quand des différences existent entre la norme NF EN ISO 5667-3 et la norme analytique spécifique à la substance, ce sont les prescriptions de la norme analytique qui prévalent toujours.

site « Essai national sur site du 26 juin 2007² » repris dans la note DRC-08-95687-09117B³ ont conduit aux exigences suivantes (Tableau 1) :

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

Paramètres	Type de flacon	Type de bouchon
Micropolluants organiques (<i>hormis glyphosate, AMPA</i>)	Flacons en verre brun pour les paramètres photosensibles, Flacons en verre pour les paramètres non photosensibles Dans tous les cas : flacons non pelliculés	Bouchons inertes (capsule téflon)
Glyphosate, AMPA	Flacons en plastique (PEBD, PEHD, PP)	Bouchons inertes (PEBD, PEHD, PP)
Métaux (<i>hormis le mercure</i>)	Flacons en plastique (PEBD, PEHD, PP) ou téflon (FEP, PFA)	Bouchons non pigmentés [*] inertes
Mercur	Flacons à col droit en verre borosilicaté, en quartz, ou téflon (FEP, PFA)	Bouchons non pigmentés [*] inertes

Légende :

* : non colorés, afin d'éviter le relarguage de composés

PP : Polypropylène, PE : Polyéthylène, PEBD : Polyéthylène basse densité, PEHD : Polyéthylène haute densité, PTFE : Polytétrafluoroéthylène, FEP : Ethylène-propylène fluorés, PFA : Perfluoroalkoxy.

1.2.2 Flaconnage destiné à l'échantillonnage de sédiment

Se référer au module « Opérations d'échantillonnage et de prétraitement des sédiments en milieu continental »

2. Conditionnement et transport

Les responsabilités concernant le transport des échantillons entre la station de mesure 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.

² Impact des opérations de échantillonnages sur la variabilité des résultats d'analyse – Essai national sur site du 26 juin 2007 : DRC-07-86076-16167B

³ Comparabilité des pratiques d'échantillonnages Exercice d'intercomparaison sur les opérations d'échantillonnages ponctuels DRC-08-95687-09117B accessible sur le site <http://www.aquaref.fr/>

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 fournis aux préleveurs au minimum 3 semaines avant le début de la campagne de 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 frigorifique 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. Plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre enregistreur.... La méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence et sa performance devra être présentée dans l'offre. La température sera contrôlée et enregistrée à leur 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'analyses.

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 l'analyse de paramètres particulièrement sensibles (exemple composés organiques volatils) n'est pas demandée. Cette exigence 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.

Pour les DOM, des prescriptions particulières concernant le transport et l'acheminement des échantillons sont présentées dans le document référencé « Module spécifique DOM - Transport et Acheminement des échantillons en provenance des DOM ».

3. Réception au laboratoire d'analyses

3.1 Contrôles à réception (eaux et sédiments)

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 l'échantillonnage et l'analyse et/ou de la température 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,...) est dépassée, l'échantillonnage est refait. Toutefois, pour le support « eau » et en l'absence de stabilisation au moment des opérations d'échantillonnage, une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si l'analyse des paramètres particulièrement sensibles n'est pas demandée : (par exemple : Chlorophylle a, Hydrazine, Composés Organiques Volatils, Demande Biochimique en Oxygène, Turbidité, MES, nitrites et Demande Chimique en Oxygène, Carbone Organique Total, NH_4^+). En cas de dépassement de cette tolérance, l'échantillonnage devra être refait.
- Si la température de l'enceinte réfrigérée est supérieure à 8°C ou inférieure 2°C, le commanditaire examinera les conditions du dépassement (amplitude, durée...) et se réserve la possibilité de ne pas admettre les résultats. 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.

3.2 Fraction et paramètres à déterminer au préalable

3.2.1 Echantillons d'eaux

Cas des métaux :

Pour l'analyse des métaux dissous, tous les échantillons d'eaux devront être filtrés à 0,45 µm avant analyse, avec un filtre en acétate de cellulose. La filtration des échantillons d'eaux destinés à l'analyse des métaux doit être réalisée le plus rapidement possible après l'échantillonnage.

La filtration peut être réalisée sur le terrain ou dès réception au laboratoire, et en tout état de cause au plus tard le lendemain des opérations d'échantillonnage. Dans tous les cas, un blanc devra être réalisé soit sur le terrain, soit au laboratoire. La fréquence de réalisation de ces blancs sera à définir dans l'offre.

Ce blanc de méthode devra être préparé afin de rendre compte de l'absence de contamination de l'ensemble de la chaîne de mesure. Il devra notamment prendre en compte les éléments suivants : flaconnage, filtre, matériel de filtration, acide utilisé.

Une méthodologie est proposée dans le document « Méthodologie : Blanc de filtration - Blanc de matériel d'échantillonnage ».

Cas de la chlorophylle a :

La filtration de la chlorophylle a devra être réalisée préférentiellement sur site si le personnel a suivi une formation adéquate, ou à défaut, au laboratoire d'analyses le soir même de l'échantillonnage.

L'échantillon devra être filtré, sur un filtre en fibre de verre ou en acétate de cellulose de 0,7 µm de pores (type GF/F de Whatman)⁴

Il ne faut en aucun cas toucher les filtres en fibres de verre avec les doigts mais utiliser des pinces pour les manipuler (risque de détérioration par l'acidité des mains).

Cas des Micropolluants organiques :

Toutes les analyses de micropolluants seront effectuées en prenant en compte la totalité de l'échantillon (fraction dissoute et matières en suspension) : fraction « Eau Brute » [code Sandre 23].

Cas des micropolluants hydrophobes⁵ :

Pour les composés hydrophobes et selon la teneur en matière en suspension, l'analyse directe sur eau brute ne conduit qu'à une quantification partielle. Il est recommandé aux laboratoires d'analyses de mener en parallèle une extraction sur la phase dissoute et une extraction sur la phase particulaire, après avoir mesuré le taux de MES. Selon la norme NF EN 872, la filtration pour les MES doit être réalisée sur un filtre en fibre de verre de porosité équivalente à 0,7 µm. Un seuil pour la teneur en MES a été fixé arbitrairement suite aux essais réalisés par le passé. Les plages de décision sont présentées dans le Tableau 2 :

Tableau 2 : Méthodologie à appliquer pour les micropolluants hydrophobes en fonction de la concentration en MES

Concentration en MES en mg/L	Support d'extraction et traitement
MES < 50	Analyse directe sur eau brute
50 < MES < 250	Répéter 3 fois la phase d'extraction liquide/liquide sur l'eau brute ; Séparer la phase solide dans tous les cas si un autre mode d'extraction est mis en œuvre.
MES > 250	Filtration de l'eau brute sur filtre en fibre de verre à 0,7 µm, Extraction de l'eau filtrée, Extraction de la phase particulaire, Regroupement des extraits, Analyse

Les laboratoires d'analyses peuvent choisir de réaliser systématiquement l'analyse sur chaque phase après séparation.

Ils restitueront la somme des résultats obtenus sur la phase dissoute et la phase particulaire combinés de manière à obtenir une teneur équivalente en µg/L d'eau brute.

⁴ Cemagref-INRA : **Protocole standardisé d'échantillonnage, de conservation, d'observation et de dénombrement du phytoplancton en plan d'eau pour la mise en œuvre de la DCE – septembre 2009, version 3.3.1 et NF T 90-117** : 1999 - Qualité de l'eau - Dosage de la chlorophylle a et d'un indice phéopigments - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire – décembre 1999

⁵ Le caractère hydrophobe d'une substance ($\log Kow > 3$) entraîne que cette substance se fixe préférentiellement sur les particules contenues dans l'eau et sur les parois des flacons. En effet un $\log Kow$ positif et très élevé, exprime le fait que la substance considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. Une valeur de $\log Kow = 0$ signifie que la substance se répartit de manière égale entre les deux phases et $C_{oct} = C_{eau}$

Micropolluants volatils⁶ ou hydrophiles⁷ :

Toutes les analyses de micropolluants organiques volatils ou hydrophiles devront être obligatoirement effectuées sur la **fraction « Eau Brute »** [code Sandre 23] sans mise en œuvre d'une étape de filtration.

3.2.2 Echantillons de sédiments

Les échantillons destinés à l'analyse des métaux, des micropolluants organiques devront être préparés afin de ne conserver que la fraction « < 2 mm » [code Sandre 32].

Au préalable, il sera demandé d'analyser les paramètres suivants.

- le taux de matière sèche [code Sandre 1799] sur une aliquote séparée pour l'expression des résultats ultérieurs en µg/kg MS,
- le Carbone Organique Total [code Sandre 1841] et si besoin la perte au feu [code Sandre 6578],
- l'aluminium [code Sandre 1370] (et/ou lithium [code sandre 1364] si l'on souhaite effectuer une confirmation),
- le fer [code Sandre 1393],
- le manganèse [code Sandre 1394],
- la granulométrie. Pour la granulométrie, il sera nécessaire de déterminer *a minima* le pourcentage de la fraction < 63 µm (fraction limoneuse et argileuse).

Ces mesures serviront à interpréter les résultats.

Des éléments d'informations complémentaires peuvent être consultés dans le module « Opérations d'échantillonnage et de prétraitement des sédiments en milieu continental »

⁶ Une substance volatile est une substance ayant pour propriété de se partager entre les phases d'un système binaire air-eau. Plus la constante de Henry (K_H) en [Pa.m³/mol] sera élevée plus la substance sera volatile. A 20-25°C, si $K_H \geq 500$ la substance est considérée très volatile, $100 \leq K_H \leq 500$, la substance est considérée volatile.

⁷ Une substance « hydrophile » est une substance ayant une affinité pour l'eau et les solvants polaires.

4. Analyses au laboratoire

4.1 Prescriptions générales

Les demandes de prestations analytiques seront transmises par le commanditaire exclusivement au format EDILABO. Le prestataire d'analyses sera responsable des analyses et de la restitution des données au format EDILABO.

Celui-ci s'engagera à remplir sa mission en ayant recours à un personnel qualifié. Le personnel chargé des opérations analytiques devra notamment avoir pris connaissance de l'ensemble des exigences des prescriptions techniques.

Le prestataire d'analyse mettra en œuvre toutes les dispositions nécessaires pour éviter la contamination de l'échantillon au sein du laboratoire d'analyses.

4.2 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 l'analyse de paramètres particulièrement sensibles (exemple composés organiques volatils) n'est pas demandée.

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 et mentionnée dans le PAQ du marché (§ 6 : Démarche Qualité).

Dans le cas où ce délai ne serait pas respecté, le titulaire demandera une dérogation au commanditaire qui 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 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.

Un délai supplémentaire pourra être accepté uniquement pour les DOM « Module spécifique DOM - Transport et Acheminement des échantillons en provenance des DOM ».

4.3 Méthodes d'analyses

Pour les paramètres chimiques, les limites de quantification et les incertitudes de mesure devront respecter l'article 4 de la directive 2009/90/CE⁸. Cet article stipule que la limite de quantification doit être inférieure ou égale à 30% de la valeur des normes de qualité environnementale (NQE) et que les méthodes d'analyses utilisées soient capables d'assurer une incertitude de mesure inférieure ou égale à 50% (k=2) à la NQE.

⁸ Directive 2009/90/CE DE LA COMMISSION du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance des états des eaux.

Les normes de qualité environnementales associées sont issues de l'arrêté du 25 janvier 2010⁹, de la directive 2008/105/CE, de la directive 2006/118/CE et de l'arrêté du 17/12/2008.

Les méthodes d'analyse utilisées par le laboratoire devront être (par ordre décroissant de priorité) :

- Des méthodes agréées,
- Des méthodes accréditées selon le référentiel NF EN ISO 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée dans l'offre si cette option est choisie),
- Des méthodes validées suivant les exigences de la norme NF EN ISO 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée dans l'offre). Le référentiel technique de caractérisation de performances des méthodes est la norme NF T 90-210 (2009) pour les dossiers de caractérisation établis après mars 2010. Pour les méthodes caractérisées avant cette date la norme XP T90-210 (1998) est autorisée à titre transitoire jusqu'à l'actualisation des limites de quantification.

Le laboratoire d'analyses s'engagera à réaliser les prestations qui lui seront demandées dans le respect des prescriptions des normes AFNOR, CEN ou ISO lorsqu'elles existent. Des méthodes différentes de la norme peuvent être utilisées si elles ont été caractérisées en suivant les exigences de la norme NF T90-210 (2009).

Le laboratoire d'analyses garantira la validité des méthodes utilisées, l'incertitude de la mesure et la limite de quantification pour chaque paramètre. Dans son offre, le laboratoire d'analyses présentera un rapport succinct justifiant des performances des méthodes proposées en complétant le document « Performances analytiques ».

La justification des méthodes utilisées pourra être exigée par le commanditaire, pour tout ou partie des résultats, à tout moment au cours de l'exécution du contrat. Leur traçabilité documentaire devra donc être assurée au sein du laboratoire d'analyses.

Le titulaire présentera un dossier de caractérisation de performances incluant les incertitudes pour les méthodes qui ne figurent pas dans son dossier d'accréditation ou dans son dossier d'agrément.

Toute modification des méthodes d'analyses en cours de programme devra être préalablement signalée au commanditaire qui se réserve le droit de ne pas l'accepter.

Les méthodes proposées devront permettre d'atteindre les limites de quantification fixées dans l'article 4 de la directive 2009/90/CE. La limite de quantification sera estimée suivant la norme NF T90-210 (2009), ou à titre transitoire suivant la norme XP T90-210 §5.1.3.3 (1998) jusqu'à actualisation des limites de quantification selon la norme NF T90-210 (pour les LQ estimées avant le 1^{er} Mars 2010). Les limites de quantification à respecter pendant la durée du marché seront celles indiquées dans l'offre du titulaire. Le non respect de ces limites et des incertitudes lors de la remise des résultats devra être exceptionnel et devra être systématiquement documenté.

Au moins une fois par campagne et si besoin par une procédure simplifiée, le laboratoire d'analyses s'engagera à vérifier analytiquement qu'il respecte toujours les performances analytiques déclarées en termes de limites de quantification, de rendement d'extraction et de blancs de méthode (vérification sur échantillon naturel avec mise en œuvre de l'ensemble de la méthode d'analyse, vérification des rendements...). En cas de modification de ces rendements d'extraction, le titulaire en avertira le commanditaire.

⁹ Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R212-10, R212-11 et R212-18 du code de l'environnement.

Le laboratoire devra préciser dans son offre, sa politique quant à la correction des résultats par le rendement d'extraction et les blancs de méthode.

4.4 Paramètres

Les paramètres concernés découlent de l'arrêté du 25 janvier 2010¹⁰, de la directive 2008/105/CE¹¹, de la directive 2006/118/CE¹² et de l'arrêté du 17/12/2008¹³. Ils sont regroupés dans les tableaux du document « Performances analytiques ». La liste est précisée par le commanditaire, qui peut l'adapter.

Pour l'ensemble des paramètres, le laboratoire d'analyses devra remettre, au format EDILABO, les résultats associés de leurs niveaux d'incertitude avec un facteur d'élargissement $k=2$. Les informations obligatoires à transmettre au commanditaire sont précisées au § 5 : Restitution. La réalisation d'un blanc de méthode lors de chaque série d'analyses est recommandée.

4.4.1 Paramètres physico-chimiques

DCO : il est demandé au prestataire d'analyse d'utiliser la norme ISO 15705 « Qualité de l'eau – Détermination de la demande chimique en oxygène des eaux usées (ST-DCO) – Méthode à petite échelle en tube fermé ». Cette méthode, normalisée en novembre 2002, doit être appliquée sur toutes les stations et à chaque prise d'échantillons. Cette méthode permet de valider des concentrations inférieures à 30 mg/l, rendant ainsi ce paramètre compatible avec les outils d'interprétation mis en œuvre au niveau national dans le cadre du programme de surveillance.

Nitrites : afin de limiter autant que possible l'évolution de l'échantillon au sein du flacon, une filtration est réalisée dès sa réception par le laboratoire d'analyses.

4.4.2 Substances prioritaires, autres substances

- Les substances dans les eaux :

Les HAP : Eu égard au caractère ubiquiste des HAP, un blanc de méthode est demandé pour chaque série analytique. Une carte de contrôle des blancs de méthode « HAP » devra être mise en place ainsi qu'une recherche des sources de pollution. Ces données pourront être demandées à tout moment par les commanditaires. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode.

Les alkylphénols : Eu égard au caractère ubiquiste des alkylphénols, un blanc de méthode est demandé pour chaque série analytique. Une carte de contrôle des blancs de méthode « nonylphénols » devra être mise en place ainsi qu'une recherche des sources de pollution. Ces données pourront être demandées à tout moment par les commanditaires. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode.

Les phtalates : Face aux résultats de l'EIL « *Phtalates* »¹⁴ organisé en 2008 par l'INERIS, il sera demandé au laboratoire d'analyses, pour chaque série d'échantillons de phtalates, de réaliser un

¹⁰ Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R.212-22 du code de l'environnement.

¹¹ Directive 2008/105/CE du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.

¹² Directive 2006/118/CE du parlement européen et du conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration

¹³ Arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines

blanc de méthode afin de vérifier la maîtrise des influences suivantes : contamination liée à l'utilisation de gants en plastique, à l'air du laboratoire d'analyses, aux raccords de seringues, septa de l'injecteur ou septa des flacons d'échantillonnage, des réactifs, de la verrerie de laboratoire ou du système de mesure et défauts instrumentaux. Une carte de contrôle des blancs « phtalates » devra être mise en place avec une recherche des sources de pollution lorsque la valeur maximale de 80 ng/l est dépassée¹⁵. Ces données pourront être demandées à tout moment par les commanditaires. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode.

Mercuré, Cadmium : 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 substance, ainsi qu'une recherche des sources de pollution. Ces données pourront être demandées à tout moment par les commanditaires. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode.

- Les métaux dans les sédiments :

Les micropolluants métalliques : La minéralisation à mettre en œuvre pour l'analyse de ces métaux sera la minéralisation à l'eau régale. Plusieurs normes proposent cette minéralisation à l'eau régale : NF ISO 11466¹⁶ et NF EN 13346¹⁷.

Remarque : La norme NF EN 13346 utilise deux fois plus d'acide que les deux autres normes.

Les métaux majeurs (aluminium ou lithium, manganèse, fer) : La minéralisation à mettre en œuvre pour ces trois métaux sera une minéralisation totale (par exemple norme NFX 31 147 ou autre méthode permettant une attaque totale de la matrice de l'échantillon).

Des éléments d'informations complémentaires peuvent être consultés dans le module « Opérations d'échantillonnage et de prétraitement des sédiments en milieu continental »

4.5 Résultats analytiques

Les résultats seront rendus **sous forme électronique au format EDILABO et sous forme de bulletin papier**.

4.5.1 Validation des résultats avant transmission

Le titulaire du marché, par ailleurs unique destinataire des demandes, est l'unique responsable de la transmission des résultats au commanditaire. Le prestataire d'analyse devra s'assurer que le résultat à transmettre au commanditaire est fiable.

Tout résultat douteux, entre autres les valeurs élevées, devra systématiquement être confirmé. La restitution des données sera alors accompagnée d'une page présentant les valeurs initialement mesurées ainsi que les valeurs mesurées à titre de confirmation.

La procédure permettant de démontrer la fiabilité du résultat devra être présentée dans l'offre.

¹⁴ DRC-09-95687-06768B : Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau – Phtalates accessible sous http://www.ineris.fr/eil/documents/2008/R_09_06768B_phtalates_complet.pdf

¹⁵ Valeur maximale imposée par la NF EN ISO 18856 (Décembre 2005) : Qualité de l'eau - Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse.

¹⁶ NF ISO 11466 : 1995 : Qualité du sol – Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale.

¹⁷ NF EN 13346 : 2000 : Caractérisation des boues – Détermination des éléments traces et du phosphore- Méthodes d'extraction à l'eau régale.

4.5.2 Admission des résultats par le commanditaire

En cas de résultat douteux (erreur technique, valeurs suspectes) constaté par le commanditaire, et à la demande de celui-ci, le titulaire devra rechercher les causes et engager les actions appropriées (vérification, remplacement des valeurs erronées et/ou confirmation des valeurs initiales).

4.5.3 Analyses de confirmation

Le laboratoire d'analyses devra conserver les échantillons dans les meilleures conditions pour assurer la stabilité des paramètres et notamment à l'état congelé les extraits, les minéralisats et les sédiments surnuméraires issus des échantillons ayant servi à la prise d'essai afin de pouvoir procéder le cas échéant à une analyse complémentaire. Les délais de conservation seront définis par le commanditaire selon la nature des substances¹⁸.

5. Restitution

Le titulaire du marché, par ailleurs unique destinataire des demandes, sera l'**unique responsable** de la transmission des résultats au commanditaire.

Les résultats seront rendus **sous forme électronique au format EDILABO et sous forme de bulletin papier**.

Les fichiers de résultats devront être conformes au contexte d'échange 1 défini par le SANDRE (« demande de prestations et envoi ultérieur de résultats ») et respecter le **code de la demande**, les **codes d'échantillonnage**, les **fractions analysées** et les **unités** par paramètre **spécifiés et imposés dans la demande**.

Outre les informations obligatoires définies par le SANDRE, les informations suivantes, respectant les codifications du SANDRE, devront être transmises dans le fichier EDILABO de résultats :

- ⇒ La date et l'heure d'échantillonnage, arrondie à la 10aine de minutes ;
- ⇒ la référence de l'échantillon au laboratoire ;
- ⇒ la date et l'heure de réception des échantillons au laboratoire ;
- ⇒ la température de l'enceinte à réception laboratoire (commémoratif 11) ;
- ⇒ la date et heure de l'éventuelle filtration de l'échantillon (cas des métaux et métalloïdes, chlorophylle a - commémoratif 12) ;
- ⇒ la date de mise en route du processus d'analyse (extraction, minéralisation) ;
- ⇒ la limite de quantification (exprimée dans la même unité que le résultat) ;
- ⇒ le résultat de l'analyse (en expliquant s'il s'agit d'une donnée brute, d'une donnée corrigée du blanc de méthode, d'une donnée corrigée du rendement,...)
- ⇒ l'incertitude analytique sur le résultat (avec un facteur d'élargissement k=2) ; (voir balise Sandre)
- ⇒ le code remarque ;
- ⇒ l'unité du résultat ;
- ⇒ la fraction analysée ;
- ⇒ le support ;
- ⇒ Analyse confirmée ;
- ⇒ Réserve émise sur l'analyse ;
- ⇒ la méthode d'analyse ;

¹⁸ Recommandations en terme de délai de conservation des extraits (eaux) : micropolluants organiques : 4 mois après la date d'échantillonnage après congélation à - 18°C - Recommandations en terme de délai de conservation des sédiments : 6 mois après la date d'échantillonnage après congélation à - 18°C. Pour les métaux, les minéralisats acidifiés se conservent bien à température ambiante et n'ont pas besoin d'être congelés.

- ⇒ le statut vis-à-vis de l'accréditation du couple paramètre-méthode ainsi que le numéro de dossier d'accréditation (commémoratif 18) ;
- ⇒ les commentaires analyse (indiquer les difficultés analytiques rencontrées, interférences, etc.)
- ⇒ le laboratoire ayant réalisé l'analyse (balise <Analyse/Laboratoire>), si l'analyse a été confiée à un sous-traitant.

Conformément au SANDRE, le code remarque 0 sera réservé aux analyses qui ne seront pas réalisées. Pour les analyses en attente de résultats, la balise <Analyse> sera absente du fichier.

6. Démarche qualité

Le titulaire est responsable de la bonne exécution du marché. En cela :

- **Il s'assure que l'ensemble des intervenants respectent les préconisations du présent document.**
- **Il s'assure que le laboratoire applique un système de gestion de la qualité conforme à la norme NF EN ISO/CEI 17025 ou à toute autre norme équivalente reconnue à l'échelle internationale (l'équivalence éventuelle est à justifier par le titulaire). L'accréditation COFRAC répond à cette exigence.**

Dans le cas où, pour un paramètre donné, le titulaire se réclame dans son offre, d'un système d'assurance qualité (accréditation par exemple), les résultats pour ce paramètre devront, sauf exception dûment justifiée et acceptée par le commanditaire, être remis sous couvert de ce système qualité.

Le laboratoire d'analyses mettra en œuvre, pour chaque méthode, les contrôles nécessaires permettant d'assurer la fiabilité des résultats (participation à des essais interlaboratoires, utilisation de matériaux de référence certifiés, ajouts dosés, étalons marqués, cartes de contrôle, blancs de méthode et doubles analytiques, ...). Le titulaire s'engagera à fournir la synthèse des résultats des essais interlaboratoires et autres contrôles sur demande du commanditaire.

Le prestataire d'analyse s'engagera à participer à tout exercice d'intercomparaison organisé par le commanditaire dans le cadre de cette opération.

Le titulaire rédigera un plan d'assurance qualité (PAQ). Ce document précisera notamment les moyens que l'organisme (ainsi que sous traitant et cotraitant) mettra à disposition pour assurer la réalisation de la prestation dans les meilleures conditions. Il listera notamment les documents de référence à respecter et proposera un synoptique des organismes intervenants en précisant leur rôle et responsabilité dans le processus. Le PAQ détaillera également les réponses aux exigences des présentes prescriptions techniques qui ne seraient pas prises en compte par le système d'assurance qualité.

La traçabilité documentaire des opérations devra être assurée à toutes les étapes de la préparation de la campagne jusqu'à la restitution des données.

Des contrôles pourront éventuellement être réalisés par un organisme indépendant dûment mandaté par le commanditaire. Le prestataire en sera informé par courrier, le cas échéant. Ce contrôle portera sur la conformité des présentes prescriptions techniques et à l'offre du titulaire.

Au terme de cette opération, une réunion d'échanges entre tous les acteurs permettra d'améliorer les différents dispositifs mis en place (protocoles analytiques, matériels, transport d'échantillons, transmission des données, PAQ, ...).

7. Autres documents

Les documents ci-dessous sont à prendre en considération.

TYPE	Libellé
Document	Méthodologie Blanc de filtration – Blanc de matériel d'échantillonnage
Document	Performances analytiques (critères de sélection des offres)
Document	Proposition liste des éléments techniques à fournir par le titulaire du marché