

Essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des métaux et de certains paramètres physico-chimiques

Impact des opérations d'échantillonnage sur la variabilité des résultats d'analyses

■ B. LEPOT¹, C. FERRET¹, J.-P. BLANQUET¹, E. LEOZ-GARZIANDIA¹, F. BOTTA¹

Mots-clés : eau de rejet, échantillonnage, essai collaboratif, variabilité, paramètres de caractérisation

Keywords: collaborative field trial, wastewater, automatic sampling, pollutants, variability, inter laboratory

Introduction

Depuis plusieurs années, il est généralement admis que l'incertitude d'une mesure chimique est un paramètre crucial pour interpréter de manière robuste des résultats de mesure environnementale. Il est également largement convenu que le processus de mesure commence au moment où un échantillon primaire est prélevé dans l'environnement, et non lorsqu'il arrive au laboratoire d'analyse.

Du fait de l'existence, depuis de nombreuses années, d'exercices d'intercomparaisons pour les laboratoires d'analyses, outils très utilisés et efficaces, l'incertitude analytique des laboratoires pour un paramètre et une matrice donnés est connue.

En revanche, jusqu'à présent, ce type d'essai est très rare pour les activités d'échantillonnage. Les premiers travaux datent du début des années 2000 et portaient sur l'estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage pour la mesure de gaz de décharge [SQUIRE et RAMSEY, 2001]. Des exercices d'intercomparaison et collaboratifs semblables à celui décrit dans cet article se développent au niveau français et européen,

depuis environ 6 ans. Parmi ces essais, certains ont été effectués en France sur les eaux de surface continentales [LEPOT *et al.*, 2008 ; BOTTA *et al.*, 2012] et en Europe [HANKE *et al.*, 2007 ; HANKE *et al.*, 2009]. Des essais ont aussi été effectués dans le contexte des programmes de surveillance des eaux littorales en Allemagne [GLUSCHKE, 2008] et dans les eaux souterraines en France [GHESTEM *et al.*, 2009]. Plus spécifiquement sur les eaux usées, l'estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage a été tout récemment étudiée en Slovénie [COTMAR et PINTAR, 2013]. Les paramètres étudiés dans cette étude – demande chimique en oxygène (DCO), matières en suspension (MES) et la concentration de sulfate – ont montré une faible incertitude analytique (inférieure à 10 %), avec la plus grande incertitude liée à l'échantillonnage (> à 28 %) étant observée dans le cas de la mesure de sulfate. Ce qui implique l'incertitude de mesure globale élevée (29 %).

En France, des travaux sur l'échantillonnage des eaux de rejets ont démarré en 2009 par Aquaref en ayant comme mission d'émettre des recommandations, sur la base d'éléments tangibles et scientifiques, sur les manques identifiés lors du séminaire « Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et

¹ Ineris - BP 2 - Parc Alata - 60550 Verneuil-en-Halatte. Courriel : benedicte.lepot@ineris.fr

émergents en assainissement » organisé en 2008 sous l'égide d'Aquaref. Les travaux ont conduit en 2011 à la compilation des recommandations dans le guide technique opérationnel sur les pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel [EYMERY et CHOUBERT, 2011]. Ainsi, à l'issue de ces travaux, il a été décidé d'organiser un essai collaboratif en rejet canalisé basé sur les recommandations émises dans le guide technique opérationnel.

Cet essai a été réalisé en 2012 dans des conditions se rapprochant le plus possible de la réalité du terrain et des pratiques habituelles. À noter que ce n'était pas un essai d'aptitude destiné à évaluer spécifiquement chaque participant. L'essai avait essentiellement deux objectifs : d'une part, l'observation et l'évaluation des pratiques d'échantillonnage automatisé en rejet canalisé afin de vérifier que les pratiques respectaient les recommandations émises dans le guide technique opérationnel et, d'autre part, l'estimation de la variabilité des résultats liée aux opérations d'échantillonnage.

1. Matériels et méthodes

1.1. Préparation

1.1.1. Choix du site

Parmi différentes options, le choix du site a surtout été motivé vis-à-vis du respect des critères logistiques compte tenu du nombre de participants. La station de Boissettes est une station d'épuration intercommunale. Construite en 1978, sa capacité de traitement est de 77 000 équivalent-habitant (EH) avec une capacité hydraulique de 1 500 m³/h par temps sec et une capacité hydraulique de 3 600 m³/h par temps de pluie. Son efficacité épuratoire présente des rendements supérieurs à 90 % sur l'ensemble des paramètres réglementaires. Elle collecte les eaux usées et pluviales de la communauté d'agglomération Melun Val de Seine (CAMVS) et d'une partie du Syndicat d'agglomération nouvelle (SAN) de Sénart. Les procédés mis en œuvre permettent d'éliminer la pollution carbonée, azotée (traitement biologique) et phosphatée (traitement tertiaire) générée par les utilisateurs d'eau : particuliers, industriels, entreprises tertiaires.

1.1.2. Organisation

L'essai collaboratif sur le prélèvement en rejet canalisé a été organisé par l'Ineris, dans le cadre de ses missions de Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques (Aquaref). L'Ineris a réalisé le suivi des caractéristiques du rejet durant toute l'étape d'échantillonnage des participants, afin de vérifier l'homogénéité de la zone à échantillonner. Les paramètres suivis sont listés en § 1.1.4. L'Ineris a fourni aux participants de l'eau de référence destinée à la réalisation des blancs du système de prélèvement et le flaconnage. Il a également géré l'acheminement des échantillons des participants au laboratoire d'analyse. La totalité des analyses des échantillons (échantillons participants, échantillons blancs de système de prélèvement et échantillons de suivi) a été réalisée au sein des laboratoires de l'Ineris ainsi que l'exploitation des résultats.

1.1.3. Participants

Neuf participants ont été retenus pour cette étude, dont sept sont accrédités pour les opérations d'échantillonnage. Chaque participant a reçu un questionnaire à compléter pour une restitution avant l'essai. Cette enquête avait pour but de recenser pour chaque organisme les reconnaissances (système qualité, démarche qualité, accréditation) ainsi que les démarches mises en place afin d'assurer la qualité de l'échantillonnage, la préparation des opérations d'échantillonnage, l'étalonnage et le suivi des appareillages de terrain.

1.1.4. Choix des substances

Dans le cadre de cet essai, les paramètres de suivi habituel d'une station de traitement des eaux usées, à savoir l'apport en matières organiques – carbone organique total (COT) –, les formes minérales de l'azote (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻), les matières en suspension (MES) et le phosphore (P), ont été sélectionnés.

À cette liste a été associée une liste de métaux quantifiés sur le site lors des essais préliminaires. Ces principales substances sont l'aluminium, le baryum, le chrome, le fer, le manganèse, le nickel, le rubidium, le strontium, le titane et le zinc. L'essai a également inclus d'autres métaux non retrouvés préalablement, afin de détecter d'éventuelles pollutions liées au

système de prélèvement, tels que l'arsenic, le cadmium, le cobalt, le cuivre, le plomb, l'étain et le vanadium.

1.2. Déroulement de l'essai

1.2.1. Opération d'échantillonnage et transport

Avant le démarrage de toutes les opérations d'échantillonnage, un blanc du système de prélèvement a été réalisé selon un protocole imposé s'appuyant sur les recommandations émises dans le guide technique opérationnel. De l'eau de référence a été distribuée aux participants par l'organisateur afin de contrôler la qualité du nettoyage et les matériaux utilisés dans leur système de prélèvement.

L'essai a été réalisé avec des échantillonneurs réfrigérés et autonomes. Chaque participant a respecté les consignes fournies par l'organisateur : une longueur du tuyau d'aspiration de 7,5 m, une profondeur dans le canal de 2,30 m, un volume unitaire de 120 mL. La durée de l'essai a été fixée à 18 heures, avec une fréquence de prélèvement de 10 minutes.

Le volume moyen collecté (14 L) a été homogénéisé en respectant le protocole décrit dans le guide technique opérationnel. La distribution du volume moyen dans les divers flacons fournis a été effectuée selon un ordre de remplissage imposé. Par famille de paramètre, un double flaconnage a été réalisé. L'objectif au travers de cet ordre était de vérifier la performance de l'homogénéisation sur toute la colonne d'eau grâce au paramètre « matières en suspension ».

Tous les échantillons ont été expédiés en enceinte réfrigérée (comprise entre 2 et 8 °C). Ils ont été réceptionnés à l'Ineris sous 24 heures.

1.2.2. Analyse

Les échantillons ont été analysés dans les laboratoires de l'Ineris à réception. Afin de minimiser les effets liés à l'analyse et de limiter les effets de dérive des appareils dans le traitement des résultats, les échantillons ont été analysés dans une même série analytique et dans un ordre aléatoire, incluant les échantillons des participants et les échantillons de suivi

Paramètres de caractérisation	Limite de quantification	Norme	Variabilité analytique (k = 2)	Technique/ appareil
Carbone organique total	2 mg/L	NF EN 1484	6,7 %	Oxydation thermique/ COTmètre Shimadzu
Azote ammoniacal	0,02 mg NH ⁴⁺ /L	NF EN ISO 14911	7,4 %	Distillation suivie d'une chromatographie ionique/chaîne Dionex DX120
Nitrates	0,05 mg NO ₃ ⁻ /L	NF EN ISO 10304	0,7 %	Chromatographie ionique/chaîne Metrohm 850
Nitrites	0,008 mg NO ₂ ⁻ /L	NF EN 26777	0,5 %	Colorimétrie par diazotation (spectrophotomètre Thermo)
Matières en suspension	2 mg/L	NF EN 872	5,2 %	Filtration sur filtre
Phosphore	100 µg/L	NF EN 11885	7,6 %	Minéralisation suivie d'une détection par ICP/OES (Jobin Yvon Ultima 2)

Tableau I. Caractéristiques de la méthode d'analyse des paramètres physico-chimiques

Métaux	Limite de quantification en µg/L	Variabilité (k = 2)	Norme de détection / appareil
Aluminium	15	/	NF EN ISO 17294-2 / ICP-MS, Elan de Perkin-Elmer
Arsenic	5	/	
Cadmium	1	/	
Cobalt	1	12,5 %	
Chrome	5	/	
Cuivre	1	20 %	
Fer	20	4 %	NF EN ISO 11885 / ICP-OES, Jobin Yvon Ultima 2
Manganèse	5	7 %	NF EN ISO 17294-2 / ICP-MS, Elan de Perkin-Elmer
Nickel	5	/	NF EN ISO 17294-2 / ICP-MS, Elan de Perkin-Elmer
Plomb	1,6	/	
Rubidium	1	3,1 %	
Antimoine	1	/	
Étain	1	/	
Strontium	40	4 %	NF EN ISO 11885 / ICP-OES, Jobin Yvon Ultima 2
Titane	3	4,7 %	NF EN ISO 17294-2 / ICP-MS, Elan de Perkin-Elmer
Vanadium	15	/	
Zinc	15	12,7 %	

/ = paramètre non quantifié durant l'essai.

Tableau II. Caractéristiques de la méthode d'analyse – éléments traces

de site. La variabilité analytique a été estimée en répétant tout le processus analytique dix fois sur un même échantillon.

Les paramètres recherchés dans le cadre de cet essai sont certains paramètres physico-chimiques et les métaux. Les tableaux I et II présentent les limites de quantification, la variabilité analytique obtenue le jour de l'analyse et la technique mise en œuvre pour chacun des paramètres étudiés durant l'essai. Il ne s'agit en aucun cas de la variabilité analytique issue des essais interlaboratoires organisés par l'Association générale des laboratoires d'analyses et d'essais (Aglae) ou par le Bureau interprofessionnel d'études analytiques (Bipea).

Dès réception au laboratoire de l'Ineris, les échantillons destinés à l'analyse des métaux ont été stabilisés par acidification à 1 % avec de l'acide nitrique de qualité analyse de métaux traces. La minéralisation des échantillons a été réalisée selon la norme NF EN ISO 15587-1. La variabilité analytique a été

fournie uniquement pour les métaux dont les concentrations ont été quantifiées dans le rejet.

1.3. Méthodologie de traitement des données

L'évaluation de la variabilité globale des résultats a été réalisée selon le référentiel NF ISO 5725-5 et l'estimation de la variabilité liée aux opérations d'échantillonnage, par comparaison entre la variabilité globale obtenue par l'approche NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique déterminée le jour de l'essai ($k = 2$) pour chaque paramètre. La variabilité liée aux opérations d'échantillonnage a été obtenue par la somme quadratique :

$$(\text{variabilité globale})^2 = (\text{variabilité échantillonnage})^2 + (\text{variabilité analytique})^2 \quad [\text{équation 1}]$$

Le terme « variabilité globale » englobe la variabilité liée aux opérations d'échantillonnage issue des neuf équipes de préleveurs, la variabilité liée au transport ainsi que celle liée à l'analyse des échantillons (analyses

réalisées par un unique laboratoire). On tient à souligner que cette variabilité analytique est propre à cet unique laboratoire et n'est en aucun cas la variabilité analytique issue d'essais interlaboratoires analytiques (Aglae ou Bipea).

En parallèle, une mise en évidence des valeurs aberrantes par les tests de Cochran (problème de dispersion) et de Grubbs (problème de justesse) a été menée. Quand il a été possible, un rapprochement entre les valeurs aberrantes et les observations réalisées sur le terrain a été réalisé.

Les résultats obtenus lors de cette étude ont ensuite été recalculés en utilisant la variabilité analytique issue des résultats des essais interlaboratoires analytiques français (CIL). Le premier traitement des données a permis de calculer la variabilité de l'étape « échantillonnage » en s'affranchissant au maximum de la variabilité analytique (unique laboratoire). Dans un second temps, afin de se mettre dans une situation réelle, la variabilité globale a été recalculée en intégrant la variabilité analytique issue des CIL.

Les statistiques calculées ne sont représentatives que de cet essai (site, participants présents). Elles n'ont pas vocation à être généralisées à d'autres contextes. Elles permettent d'estimer l'impact des opérations d'échantillonnage en eau de rejet dans cette situation bien précise (données rares jusqu'à présent). Compte tenu du nombre limité de répétitions sur le prélèvement et du nombre limité de participants, les calculs statistiques calculés sont à interpréter avec prudence. Seules les grandes tendances sont à consi-

dérer (prépondérance de l'analyse, prépondérance de l'effet prélèvement).

2. Résultats

2.1. Paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques recherchés ont été les paramètres de suivi habituel d'une station de traitement des eaux usées, à savoir l'apport en matières organiques (COT), les formes minérales de l'azote (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-), les matières en suspension (MES) et le phosphore (P).

L'analyse robuste réalisée selon la norme NF ISO 5725-5 et la variabilité analytique obtenue le jour de l'essai pour les paramètres de caractérisation ont permis la répartition suivante de la variabilité liée à l'analyse et à l'échantillonnage (tableau III).

Le carbone organique total est régulièrement recherché dans les rejets industriels ou urbains lorsque les rejets sont chargés en chlorures. La variabilité globale des résultats est majoritairement liée à l'analyse. La part relative à l'effet « échantillonnage » est négligeable devant la variabilité analytique. Toutefois, il est rappelé que la mesure du COT est très sensible. Toute trace de matière organique sur le matériel de prélèvement (flacon, bouchon, etc.) est quantifiée. Pour l'azote ammoniacal, la variabilité globale observée (échantillonnage + analyse) sur l'ensemble des résultats est relativement faible (15 %).

L'essai a également porté sur les nitrates. La variabilité globale sur l'ensemble des résultats est relativement faible (4 %). C'est la part relative à l'effet « échantillonnage » qui prédomine (97 %) devant la

Paramètre de caractérisation	Variabilité globale (k = 2)	Variabilité analytique (k = 2)	Variabilité* échantillonnage (k = 2)	Part variabilité échantillonnage (en %)
Carbone organique total	6,7 %	6,7 %	/	/
Azote ammoniacal	14,2 %	7,4 %	12,2 %	73 %
Nitrates	4,1 %	0,7 %	4 %	97 %
Nitrites	4,5 %	0,5 %	4,5 %	99 %
Matières en suspension	16, %	5,2 %	15,2 %	89,5 %
Phosphore	37 %	7,6 %	36,2 %	96 %

*Obtenue par la somme quadratique : (Variabilité globale)² = (Variabilité échantillonnage)² + (Variabilité analytique)².

Tableau III. Estimation de la variabilité des opérations d'échantillonnage pour les paramètres physico-chimiques

variabilité analytique. Toutefois, au regard de la très faible variabilité globale (analyse + prélèvements), ce paramètre semble bien maîtrisé lors des opérations d'échantillonnage.

Pour les nitrites, l'exploitation statistique met en évidence que la part relative à « l'échantillonnage » est très importante (99 %) devant la variabilité analytique. Toutefois, il faut rappeler que les nitrites sont peu stables, ils peuvent évoluer vers les autres formes azotées selon les conditions d'oxygénation mises en œuvre durant les étapes d'échantillonnage et de flaconnage.

Pour le phosphore, la variabilité globale (échantillonnage et analyse) est de 37 % pour le prélèvement automatique asservi au temps. L'exploitation statistique met en évidence que l'impact des opérations d'échantillonnage est fortement majoritaire par rapport à la variabilité analytique. Plus de 95 % de la variabilité globale des résultats est liée aux opérations d'échantillonnage/conditionnement. Toutefois, ici, l'impact des opérations d'échantillonnage concerne surtout les « mauvaises pratiques » mises en œuvre par quelques participants. Une des origines possible de cette variabilité liée aux opérations d'échantillonnage pourrait provenir d'une mauvaise étape d'homogénéisation du volume collecté. Toutefois, au regard des concentrations en matières en suspension du rejet, il est difficile de le certifier.

Pour les nitrates, les nitrites et le phosphore, la part relative à l'effet « échantillonnage » avait déjà été identifiée comme prédominante devant la variabilité analytique lors de l'essai collaboratif en plan d'eau [BOTTA *et al.*, 2012].

Pour les matières en suspension, la variabilité globale observée sur l'ensemble des résultats est de l'ordre de 16 %.

2.2. Résultats blancs de système de prélèvement

L'objectif des blancs « système de prélèvement » était de vérifier l'absence de contamination du matériel spécifique aux participants, mais également de tester la capacité à réaliser « en routine » ce type de contrôle qualité. Chaque préleveur a réalisé un blanc de système de prélèvement de son propre matériel de prélèvement. Aucune contamination n'a été mise en évidence pour les métaux suivants : aluminium, arsenic, cadmium, cobalt, fer, nickel, rubidium, antimoine et vanadium.

Cinq éléments ont été quantifiés dans les blancs effectués sur le système de prélèvement. Il s'agit du chrome, du cuivre, du plomb, de l'étain et du zinc (tableau IV).

Certaines concentrations trouvées dans le blanc étaient très voisines des limites de quantification (LQ) : chrome et étain pour le participant P6 et cuivre pour les participants P2 et P3. Les valeurs obtenues correspondaient aux $LQ \pm 60\%$, 60 % étant l'incertitude

Participants	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Rb	Sb	Sn	V	Zn
1	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1,6	< 1	< 1	< 1	< 15	< 15
2	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	1,69	< 20	< 5	< 5	< 1,6	< 1	< 1	< 1	< 15	< 15
3	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	1,11	< 20	< 5	< 5	< 1,6	< 1	< 1	< 1	< 15	< 15
4	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1,6	< 1	< 1	< 1	< 15	< 15
5	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	41,0	< 20	< 5	< 5	17,2	< 1	< 1	< 1	< 15	144
6	< 15	< 5	< 1	< 1	5,16	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1,6	< 1	< 1	1,41	< 15	< 15
7	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1,6	< 1	< 1	< 1	< 15	< 15
9	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1,6	< 1	< 1	< 1	< 15	< 15
10	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1,6	< 1	< 1	< 1	< 15	< 15
Eau de référence	< 15	< 5	< 1	< 1	< 5	< 1	< 20	< 5	< 5	< 1,6	< 1	< 1	< 1	< 15	< 15

Tableau IV. Résultats des blancs de système de prélèvement (métaux) en µg/L

de mesure au niveau de la LQ. Une forte contamination a été enregistrée pour le cuivre (41 µg/L), le plomb (17,2 µg/L) et le zinc (144 µg/L) dans le système de prélèvement du participant P5.

Plusieurs hypothèses présentées ci-dessous pourraient expliquer la présence de ces métaux dans le blanc : la présence d'éléments en laiton au sein de l'échantillonneur (le plomb, le cuivre et le zinc sont des constituants du laiton) ; la qualité des réactifs utilisés pour le nettoyage ; la nature des gants utilisés pour l'étape de réalisation du blanc de système de prélèvement (les gants poudrés étant connus comme relarguant du zinc) ; de plus, ce participant est le seul à utiliser de la soude dans son processus de nettoyage. La concentration de la solution de soude préparée (à 100 g/L) et mise en œuvre à la place d'un détergent alcalin est très agressive, corrosive et peut attaquer les parties métalliques (crépine en inox, laiton) des dispositifs de prélèvement.

2.2.1. Résultats des métaux

Pour le cuivre, une bonne corrélation entre les résultats issus du suivi réalisé par l'Ineris et les résultats des préleveurs (hors participant P5) a été observée. Les résultats sont très peu dispersés et les valeurs obtenues par le préleveur P5 sont considérées comme aberrantes par le test de Grubbs (problème de justesse). Ce participant P5, déjà identifié comme ayant une contamination dans le blanc de système de prélèvement, présente ici dans le rejet collecté une

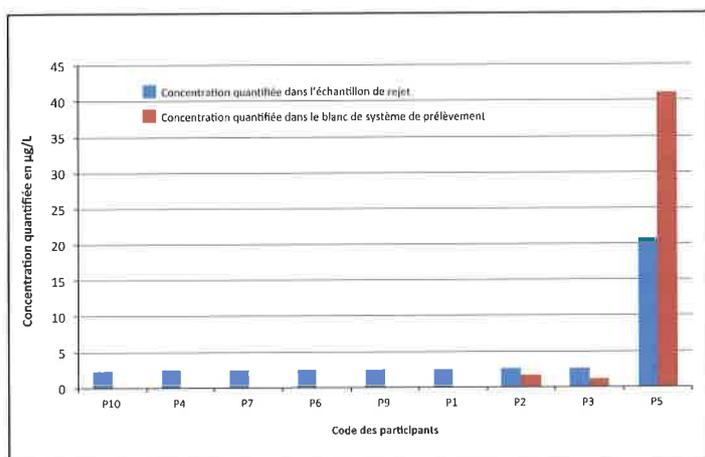


Figure 1. Concentration de cuivre dans le rejet vs la concentration quantifiée dans le blanc

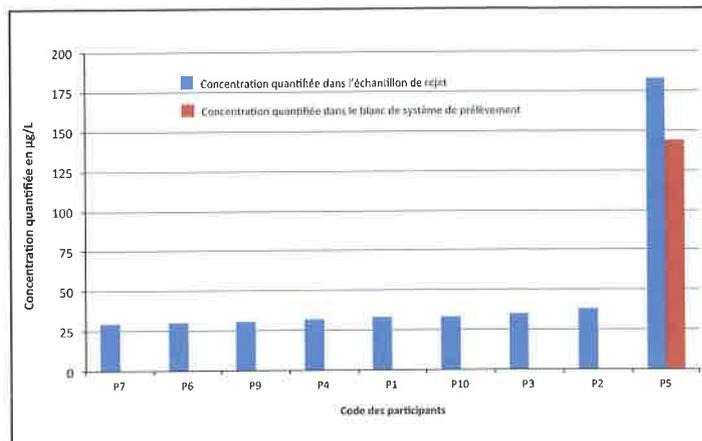


Figure 2. Concentration de zinc dans le rejet vs la concentration quantifiée dans le blanc

concentration dix fois supérieure aux autres valeurs obtenues par les participants (figure 1).

La variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats « cuivre » est de l'ordre de 20 %. Dans cet essai, c'est la variabilité analytique (20 %) qui joue un rôle prépondérant, voire total, dans la variabilité globale. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants n'ont pas influencé de façon significative les résultats. Les mêmes problèmes de contamination ont été observés par le participant P5 pour le zinc (figure 2).

Toutefois, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est de l'ordre de 25 %. L'exploitation statistique montre que la part relative à « l'échantillonnage » est prépondérante (74 %) devant la variabilité analytique. Cela est dû essentiellement aux valeurs du participant P5.

Pour le cuivre et le zinc, il faut être vigilant, pour les opérations d'échantillonnage, à sélectionner du matériel exempt de pièces métalliques (laiton) et à valider l'efficacité de la procédure de nettoyage, afin d'éviter de contaminer l'échantillon comme le montrent les résultats du participant P5. Il présente une contamination en cuivre et en zinc dans l'échantillon et le blanc de système de prélèvement (figures 1 et 2).

Pour le fer, la moyenne calculée sur les six suivis ponctuels est de 1 730 µg/L (CV_R : 34,5 %). Le suivi ponctuel a mis en évidence une évolution des

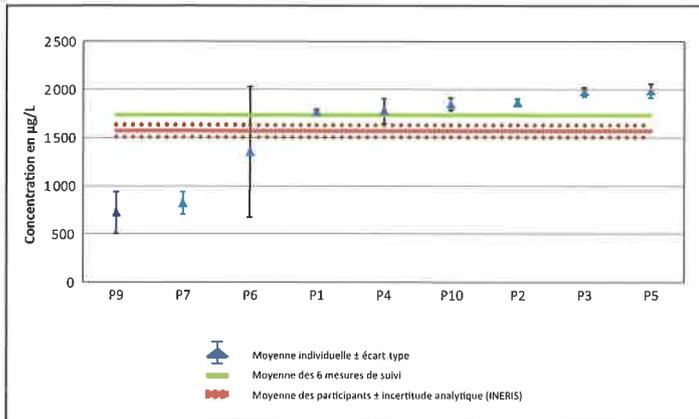


Figure 3. Résultats des six mesures de suivi réalisées par l'organisateur pour le fer

concentrations de fer entre la journée et la nuit (la teneur est 1 000 µg/L plus élevée l'après-midi que la nuit) (figure 3).

Dans tous les cas, on observe que la moyenne des résultats des participants est plus faible que la moyenne des résultats issus du suivi ponctuel, cela s'explique en partie par les faibles concentrations trouvées par les trois participants (P9, P7 et P6). Par ailleurs, les valeurs obtenues par le préleveur P6 sont considérées comme aberrantes par le test de Cochran (problème de dispersion). Les valeurs obtenues par les participants P7 et P9 sont considérées comme aberrantes par le test de Grubbs (problème de justesse).

La variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats « fer » est de 71 %. L'exploitation statistique met en évidence que c'est la part relative à l'effet « échantillonnage » qui est prépondérante devant la variabilité analytique. Cette variabilité « échantillonnage » est fortement due à l'effet des valeurs de trois participants (P9, P7 et P6). Donc, dans le cadre de cet essai, les pratiques des participants P9, P6 et P7 ont influencé de façon significative les résultats. L'une des origines possible de cette forte variabilité liée aux opérations d'échantillonnage pourrait provenir d'une mauvaise étape d'homogénéisation du volume collecté. De plus, des résultats plus faibles ont également été retrouvés pour ces trois participants sur le phosphore et le titane. Or ces métaux ont tendance à être présents sur les particules. L'une des hypothèses pourrait être une homogénéisation partielle des matières en suspension.

Toutefois, au regard des concentrations en matières en suspension du rejet, il est difficile de le certifier. Néanmoins, il est recommandé de sélectionner un système d'homogénéisation ayant les spécificités définies dans le Guide technique opérationnel.

Pour le manganèse, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est de l'ordre de 6,3 %. La part relative à « l'échantillonnage » est négligeable devant la variabilité analytique.

Pour le rubidium et le strontium, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est très faible (3 %). C'est la variabilité analytique qui représente à elle seule la variabilité globale. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants n'ont pas influencé de façon significative les résultats.

Pour le titane, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) observée sur l'ensemble des résultats est de l'ordre de 35,8 %. La part relative à « l'échantillonnage » est prépondérante (98 %) devant la variabilité analytique. En d'autres termes, dans le cadre de cet essai, les diverses pratiques des participants ont influencé de façon significative les résultats. Cette variabilité « échantillonnage » est fortement due à l'effet des valeurs de trois participants.

Deux participants sur les neuf ont quantifié du plomb dans le rejet collecté (P5 et P10). Le suivi réalisé par l'organisateur n'a pas mis en évidence de plomb. L'origine de cette contamination a déjà été mise en évidence pour le participant P5 pour d'autres métaux (le cuivre et le zinc). Cette contamination pourrait être produite par l'échantillonneur ou par une procédure de nettoyage incorrecte (pollution mise en évidence dans le blanc de système de prélèvement). En revanche, pour le participant P10, aucune concentration n'a été quantifiée dans le blanc de système de prélèvement. Ce participant P10 quantifie du plomb dans un seul de ces flacons (teneur mesurée 6,4 µg/L, concentration trois fois supérieure à la limite de quantification analytique (1,6 µg/L)).

2.2.2. Discussion

Les enquêtes réalisées au préalable auprès des organismes de prélèvement sélectionnés et les observations des pratiques des participants durant les

opérations d'échantillonnage ont mis en évidence que la procédure de nettoyage et le choix des différents organes de l'échantillonneur définis dans le guide technique opérationnel des pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel ont été plus ou moins mis en œuvre par l'ensemble des participants.

En effet, la majorité des participants ont respecté les exigences du guide technique pour le choix des matériaux constituant la chaîne d'échantillonnage jusqu'à la constitution de l'échantillon destiné au laboratoire. Tous étaient en possession d'un échantillonneur automatique réfrigéré équipé d'un flacon de collecte en verre, d'un tuyau d'écrasement en silicone et d'une pale d'agitation en inox ou en téflon. En revanche, trois participants sur les neuf avaient sélectionné un matériau différent de celui exigé (téflon) pour le tuyau d'aspiration. Les matériaux plastiques mis en œuvre par ces trois participants sont connus pour contenir des plastifiants (phtalates, organoétains, ortho-xylène), des stabilisateurs (cadmium, baryum) et des conservateurs de couleur (plomb, cadmium). Toutefois, malgré l'utilisation de matériel non recommandé dans le guide, les trois participants ne présentent pas de contamination dans leur blanc de système de prélèvement pour les métaux. Il semblerait que le nettoyage (rinçage à l'eau, lavage au détergent alcalin, eau acidifiée, rinçage à l'acétone et rinçage à l'eau exempte de micropolluants) mis en œuvre soit efficace. Pour les métaux, le processus de nettoyage est maîtrisé pour ces trois participants.

Afin d'éviter les contaminations des échantillons par les métaux, il est fortement recommandé de nettoyer et de conditionner les organes de l'échantillonneur et tout dispositif entrant dans la confection de l'échantillon destiné au laboratoire (rinçage à l'eau, détergent basique, eau acidifiée, acétone, eau déminéralisée, etc.) avant le démarrage des opérations d'échantillonnage au laboratoire et entre chaque campagne d'échantillonnage. En outre, il est conseillé de contrôler l'absence de relargage des outils en introduisant des contrôles qualité de type blanc de système de prélèvement.

Dans le cadre de cet essai, il en ressort que la variabilité globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage

+ analyse) est relativement faible pour les paramètres suivants : strontium, cuivre, manganèse et rubidium. Elle est comprise entre 3 % (rubidium) et 19 % (cuivre). La variabilité globale pour les autres métaux (fer, zinc et titane) oscille entre 25 % (zinc) et 71 % (fer). Cette variabilité est due à l'effet de valeurs aberrantes de trois préleveurs pour le fer et le titane, et d'un préleveur pour le zinc. Pour le zinc et le titane, cette variabilité globale peut également s'expliquer par les faibles concentrations quantifiées dans le rejet (concentration de l'ordre de deux fois la limite de quantification). Par contre, pour le fer, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) est non négligeable. Elle est de 71 % et les concentrations quantifiées sont environ 100 fois plus élevées que la limite de quantification (20 g/L).

Pour le fer et à ces niveaux de concentration (1 600 g/L), la part relative à l'effet « échantillonnage » est plus importante que la part relative à l'analyse. Elle représente plus de 99 % de la part globale de la variabilité. Ce constat rejoint les résultats mis en évidence pour le zinc et le titane.

Quant aux autres métaux (strontium, rubidium et manganèse), la part relative à l'analyse est prépondérante, voire quasi totale. Ces mêmes observations ont été faites pour le strontium, lors de l'essai collaboratif plan d'eau [BOTTA *et al.*, 2012].

L'origine de la forte contribution de la variabilité « échantillonnage/conditionnement » par rapport à la variabilité globale semble fortement liée à une contamination du système de prélèvement. Cela a été confirmé par les résultats des blancs de systèmes de prélèvement et la quantification de métaux (cuivre, zinc, plomb) par uniquement un préleveur pour exemple.

Les résultats de cette étude ont également permis de recalculer la variabilité globale en intégrant la variabilité analytique issue d'essais interlaboratoires analytiques français pour les paramètres dont l'information « variabilité analytique » était disponible. Ce traitement a permis de repositionner certains résultats au regard de la réalité du terrain (analyses effectuées par différents laboratoires). Il en ressort que pour certains paramètres physico-chimiques (azote ammoniacal, matières en suspension et nitrites), l'impact lié aux opérations d'échantillonnage identifié dans

l'étude comme prédominant par rapport à la variabilité analytique (un seul laboratoire), ne le serait pas si on considère les valeurs de variabilité analytique issues des CIL.

Par contre, pour les métaux (zinc et fer), l'impact lié aux opérations d'échantillonnage est considéré comme prédominant, quelle que soit la valeur de la variabilité analytique prise en compte (tableau V).

Conclusions et perspectives

Cet essai collaboratif sur la station d'épuration de Boissettes a permis pour la première fois en France de rassembler neuf équipes de préleveurs sur un même site sur la thématique de l'échantillonnage et des mesures physico-chimiques sur eau de rejet. Ce type d'essai a été une occasion unique pour les préleveurs en eau de rejet de comparer et d'échanger sur leurs pratiques. Cette opération a été en particulier appréciée au travers de la reconnaissance de leur métier et en tant que moyen, pour eux, de montrer leur compétence sur le terrain. Cependant, quelques pratiques observées devraient être proscrites afin principalement de limiter les risques de contamination des échantillons.

Pour les paramètres physico-chimiques, il a été observé que la variabilité globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage + analyse) est relativement faible pour les paramètres suivants : COT, nitrates et nitrites. Elle est comprise entre 4 % et 7 %. La variabilité globale pour les paramètres azote ammoniacal et matières en suspension oscille entre 14 % (ammonium) et 16 % (MES). Ces variabilités globales sont relativement faibles au regard des dispersions observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques (par exemple : Aglae, Bipea) sur ces paramètres aux

mêmes niveaux de concentration. Par contre, pour le phosphore total, paramètre couramment recherché dans les rejets industriels ou urbains, la variabilité globale (échantillonnage + analyse) est plus importante (37 %) que les variabilités observées lors de comparaisons interlaboratoires analytiques (26 %). Pour les métaux, la variabilité globale sur l'ensemble de la mesure (échantillonnage + analyse) est relativement faible pour les paramètres suivants : strontium, cuivre, manganèse et rubidium. Elle est comprise entre 3 % (rubidium) et 19 % (cuivre). La variabilité globale pour les autres métaux (fer, zinc et titane) oscille entre 25 % (zinc) et 71 % (fer). Cette variabilité est due à l'effet de valeurs aberrantes (sous influence d'une contamination éventuelle du matériel de prélèvement). Pour le zinc et le titane, cette variabilité globale peut également s'expliquer par les faibles concentrations quantifiées dans le rejet (concentration de l'ordre de deux fois la limite de quantification). La réalisation de blancs de système de prélèvement a mis en évidence une contamination dans un système de prélèvement. Cette contamination concernait plusieurs métaux (entre autres : cuivre, plomb et titane) et à des concentrations non négligeables.

En ce qui concerne les données quantitatives des paramètres chimiques obtenues pour les prélèvements réalisés par les participants, il en ressort une impression que les opérations d'échantillonnage effectuées dans de bonnes conditions (applicabilité du guide technique opérationnel) ont un impact plus faible que les opérations d'analyse sur les résultats de la mesure pour la majorité des paramètres étudiés. Compte tenu de ces considérations, les résultats quantitatifs de cet essai n'ont pas vocation à être généralisés. Le cadrage de l'essai et le choix du site font

	Variabilité globale recalculée à partir des CIL analytiques	Variabilité analytique issue des CIL ($k = 2$)	Variabilité échantillonnage de cet essai ($k = 2$)	Part variabilité échantillonnage en %
Azote ammoniacal	28 %	25 %	12 %	44 %
Matières en suspension	43 %	40 %	15 %	36 %
Nitrites	75 %	75 %	5 %	6 %
Fer	81 %	40 %	71 %	87 %
Zinc	26 %	15 %	22 %	82 %

Tableau V. Variabilité globale recalculée à partir des variabilités analytiques des comparaisons interlaboratoires (CIL)

que les résultats obtenus peuvent être considérés comme contrôlés. Cependant, la mise en œuvre des recommandations et notamment l'application de contrôles qualité sur l'échantillonnage notamment des blancs de système de prélèvement et l'adaptation du matériel en fonction des paramètres recherchés permettront d'améliorer les résultats obtenus lors de la réalisation des prélèvements en rejets canalisés. En support aux organismes de prélèvements, des travaux ont été dernièrement menés au sein de la commission française de normalisation T91E. Ces travaux ont porté sur les contrôles qualités à mettre en place pour la réalisation des opérations d'échantillonnage et déboucheront sur la publication d'un fascicule de documentation FDT90-524.

Remerciements

Les organisateurs tiennent tout particulièrement à remercier la communauté d'agglomération Melun Val de Seine (CAMVS) d'avoir mis à disposition d'Aquaref le site de la « station d'épuration de Boissettes » et sans qui l'essai n'aurait pu être réalisé, Veolia pour l'encadrement et la préparation de l'essai sur la station d'épuration de Boissettes, la Dreal Île-de-France pour sa participation à la recherche de stations de mesures et le MEDDE et l'Onema pour le financement d'une telle opération. Nous tenons également à remercier tous les participants pour leur professionnalisme dans la préparation et la réalisation de l'essai ainsi que leur volonté de collaboration et d'échange.

Bibliographie

BOTTA F., LEPOT B., LEOZ-GARZIANDIA E., MORIN A. (2012) : « Estimation of sampling uncertainty in lake-water monitoring in a collaborative field trial ». *Trends in Analytical Chemistry* ; 36 : 176-84.

COTMAN M., PINTAR A. (2013) : « Sampling uncertainty of wastewater monitoring estimated in a collaborative field trial ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry* ; 51 : 71-8.

EYMERY F., CHOUBERT J.-M. (2011) : *Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel. Première version.* Cemagref. (<http://www.aquaref.fr>)

GHESTEM J.P., FISICARO P., CHAMPION R. (2009) : *Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine.* BRGM/RP-57687-FR, 175 pp.

GLUSCHKE M. (2008) : « Collaborative Sampling Trial in the context of quality Assurance in the German marine monitoring programme for the North Sea and the Baltic Sea ». *Accred Qual Assur* ; 13 : 101-7.

HANKE G., WOLLGAST J., LOOS R., JIMÉNEZ J.C., UMLAUF G., MARIANI G., et al. (2007) : *Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in Surface Water - An Initiative in support to the Water Framework Directive Chemical Monitoring Activity* - EUR 22922 EN.

HANKE G., WOLLGAST J., MARIANI G., HUBER T., SKEJØ H., LOCORO G., et al. (2009) : *Comparison of monitoring*

approaches for selected priority pollutants in surface water CMA on-site 2 - EUR24081 EN.

LEPOT B., BLANQUET B.P., CHATELLIER N., STRUB M.P. (2007) : *Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai national sur site du 26 juin 2007.* Rapport n_DRC-07-86076-16167B.

NF EN ISO 15587-1 : *Qualité de l'eau - Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau.* Partie I : Digestion à l'eau régale.

NF EN ISO 11885 : *Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES).*

NF EN ISO 17294-2 : *Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS).* Partie II : Dosage de 62 éléments.

NF ISO 5725-5 : *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesure.* Partie V : Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée.

ISO 5725-2 : *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesures - méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.*

SQUIRE S., RAMSEY M. (2001) : « Inter-organisational sampling trials for the uncertainty estimation of landfill gas measurements ». *J. Environ. Monit.* ; 3 : 288-94.

Résumé

B. LEPOT, C. FERRET, J.-P. BLANQUET, E. LEOZ-GARZIANDIA, F. BOTTA

Essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure des métaux et de certains paramètres physico-chimiques. Impact des opérations d'échantillonnage sur la variabilité des résultats d'analyses

Dans le contexte de la directive cadre sur l'eau (2000) et ses directives filles, la qualité et la maîtrise des données acquises ont une importance capitale, non seulement pour comparer les résultats à des valeurs seuils, mais également pour identifier avec un degré de confiance suffisant les tendances des concentrations en polluants (métaux, micropolluants, etc.) dans le milieu. Les notions de comparabilité des données et d'estimation des incertitudes de mesure sont maintenant assez largement abordées par les laboratoires à travers notamment la participation aux campagnes d'essais d'aptitude. Ces campagnes permettent bien sûr aux laboratoires de vérifier leurs performances et d'améliorer leurs pratiques, mais elles apportent également, pour les utilisateurs de données, des informations sur la variabilité des résultats analytiques au sein de la profession et sur les possibles effets liés à l'utilisation de telle ou telle méthode. Ce type de comparaison est rare jusqu'à présent pour les activités d'échantillonnage.

Un essai collaboratif sur le prélèvement a été organisé en 2012 sur la station d'épuration de Boissettes, dans le cadre du programme de travail Aquaref. Il a réuni neuf participants et a porté sur la mesure des paramètres physico-chimiques. Il avait deux objectifs : observer et évaluer les pratiques d'échantillonnage automatisé en rejet canalisé afin de vérifier que les pratiques respectaient les recommandations émises dans le guide technique opérationnel [EYMERY et CHOUBERT, 2011] et

évaluer l'impact des opérations d'échantillonnage sur la variabilité des résultats.

L'exploitation qualitative des résultats s'est effectuée en deux temps. Tout d'abord une enquête préalable à l'essai a été réalisée auprès des participants afin de connaître leurs pratiques, leurs matériels, leurs systèmes et démarche qualité et leurs contrôles qualité liés à l'échantillonnage. L'enquête a mis en évidence que la majorité des participants était accréditée ou avait initié une démarche d'accréditation pour l'activité d'échantillonnage. Puis, pendant l'essai, les pratiques des participants ont été observées, compilées et comparées aux recommandations émises dans le guide technique opérationnel.

L'essai a été également exploité quantitativement. Il en ressort que, pour la majorité des paramètres étudiés, les opérations d'échantillonnage effectuées dans de bonnes conditions (applicabilité du guide technique opérationnel) ont un impact plus faible sur les résultats de la mesure que les opérations d'analyse.

De plus, les données chiffrées présentées dans cet article permettent de disposer d'ordres de grandeur des incertitudes liées aux opérations d'échantillonnage en rejet canalisé dans des conditions maîtrisées (protocole d'échantillonnage imposé).

Enfin, les résultats obtenus lors de cet essai permettent le renforcement, voire les mises à jour des guides, des normes et des cahiers de charges spécifiques à l'échantillonnage en rejets canalisés.

Logiciel 3R 2014

Les nouvelles recommandations pour le dimensionnement de la réhabilitation par chemisage et tubage des réseaux d'assainissement sont disponibles.

Ce logiciel permet la vérification du dimensionnement mécanique, selon ces techniques, d'ouvrages (circulaires ou non) en tenant compte de trois états de dégradation de l'existant.

- Il comprend :
- Un manuel d'utilisation ;
 - Le texte de la méthode ;
 - Cinq modules de dimensionnement mécanique : chemisage circulaire, tubage circulaire, chemisage non circulaire, tubage (avec coulis) non circulaire, tubage avec enroulement hélicoïdal ;
 - Un module de dimensionnement hydraulique.



Ce logiciel comprend : le manuel d'utilisation, le texte de la méthode de dimensionnement, 5 modules de dimensionnement mécanique (chemisage circulaire, tubage circulaire, chemisage non circulaire, tubage (avec coulis) non circulaire, tubage (avec enroulement hélicoïdal) et 1 module de dimensionnement hydraulique.

Commandez-le sur <http://www.astee.org/production/logiciel-3r-2014/>

B. LEPOT, C. FERRET, J.-P. BLANQUET, E. LEOZ-GARZIANDIA, F. BOTTA
Sampling impact on uncertainty of pollutants concentration through a collaborative field trial on wastewater (France)

An inter-organizational sampling trial was performed by Aquaref at Boissettes in the wastewater treatment plant, France, to assess the variability in measured concentrations of metals, volatile organic compounds and others parameters as total organic carbon and anions. This trial was the first national attempt at improving knowledge of the effect, in wastewater, of sampling activity in regulatory monitoring. The sampling site was selected for its technical and logistical characteristics. The trial was organized over a period of 2,5 days in January 2012. The organizers (Ineris, LNE) were in charge of site selection, sampling schedule planning and protocol. Three targets were identified by the organizers : to observe and to evaluate the water sampling practices on wastewater in relation to the operational and technical guide "sampling and sample pretreatment for the analyses of priority and emerging micropolluants in sewages treatment plants" made by Aquaref ; to establish the impact of sampling on total variability ; to study the accuracy of field parameter measures, such as pH, conductivity and temperature.

Nine participants were chosen. Each participant was required to provide some information on his own equipment (commercial brand, identification / quality procedures, measurement range). The aim

was to estimate the distribution of the measurement instruments used on field and to evaluate the influence of equipment on the results.

To reduce the analytical impact on trial results, all samples were collected by Ineris. The institute was in charge of transportation and chemical analyses for all substances. Ineris supplied all materials to carry out sampler blank, to samples collection and storage.

All data are collected on a standardized form provided by the organizer, in order to ensure homogeneity of information. Data evaluation was carried out by the statistical tool developed for this purpose. The treatment was performed by robust analysis according to standard NF ISO 5725-5. The estimate for the variability of sampling was obtained by comparing the overall variability obtained by the robust analysis approach and the analytical variability determined on the day of the trial. Overall results are :

All those tests highlighted the potentially large variability in measured pollutant concentrations that can arise, and identified that is necessary to follow improved sampling protocols. In particular, the organizer displays the fundamental role of sampling blank analyses to detect concentration anomalies and potential sampling contamination.



Guide technique pour la réception des réseaux d'assainissement neufs

Ce guide technique, qui tient compte des évolutions réglementaires et normatives, est destiné aux organismes pratiquant les contrôles préalables à la réception des réseaux neufs d'assainissement. Il définit les conditions d'application pratiques des documents normatifs et réglementaires qui régissent ces contrôles et précise les applications qui relèvent des bonnes pratiques.

Il remplace à compter du 1^{er} juillet 2015, les trois documents parus en 2005 dans la revue TSM :

- Guide technique pour la réception des réseaux d'assainissement neufs par les organismes accrédités : Inspections visuelles ;
- Guide technique pour la réception des réseaux d'assainissement neufs par les organismes accrédités : Contrôles d'étanchéité ;
- Guide technique pour la réception des réseaux d'assainissement neufs par les organismes accrédités : Contrôle de compactage par la méthode au pénétromètre dynamique ;

ainsi que les fiches de clarification publiées en 2010 dans la revue TSM.

Commandez-le sur <http://www.astee.org/production/uide-technique-pour-la-reception-des-reseaux-dassainissement-neufs/>