

GUIDE

Service
des Risques
Technologiques

Sous-Direction des
Risques Chroniques
et du Pilotage

Bureau de la
Nomenclature des
Emissions Industrielle
la Pollution des Eaux

Février 2018

Guide de mise en œuvre relatif aux opérations d'échantillonnage et d'analyse de substances dans les rejets aqueux des ICPE



MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE
ET SOLIDAIRE

Ministère de la Transition écologique et solidaire

www.ecologique-solidaire.gouv.fr

Historique des versions du document

Version	Date	Commentaire
0	12/04/17	Document de travail
1	16/02/18	Version accompagnant l'entrée en vigueur de l'AM RSDE

Guide élaboré en collaboration avec les experts de l'INERIS

Relecteur

Bérengère LYAN - SRT/SDRCP/BNEIPE

SOMMAIRE

1 - MODALITÉS DE MISE EN ŒUVRE D'UN PROGRAMME DE SURVEILLANCE DES ÉMISSIONS DANS L'EAU.....	4
1.1 - Mise en œuvre d'un programme de surveillance des émissions par l'exploitant.....	4
1.1.1 - Cas d'un programme de surveillance réalisé en intégralité par l'exploitant.....	4
1.1.2 - Cas d'un programme de surveillance dont la mise en œuvre est sous-traitée en partie ou dans sa totalité.....	6
1.1.3 - Cas particulier d'un site soumis au suivi régulier des rejets.....	6
1.2 - Contrôle initial de calage – Contrôle externe de recalage – Contrôle inopiné.....	7
2 - PRESCRIPTIONS TECHNIQUES APPLICABLES POUR L'ÉCHANTILLONNAGE ET L'ANALYSE DES SUBSTANCES SOUMISES À SURVEILLANCE DANS LES REJETS AQUEUX DES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES.....	8
2.1 - Modalités de réalisation des opérations d'échantillonnage.....	8
2.1.1 - Conditions générales de l'échantillonnage.....	8
2.1.2 - Mesure de débit en continu.....	9
2.1.3 - Échantillonnage continu sur 24 heures à température contrôlée.....	9
2.1.4 - Préparation et conservation des échantillons.....	10
2.1.5 - Transport des échantillons.....	10
Spécificités transport des échantillons DROMs en vue de l'analyse des substances.....	11
2.1.6 - Prise en charge des échantillons.....	12
2.2 - Modalités de réalisation des analyses.....	12
2.2.1 - Effluents chargés.....	12
2.2.2 - Méthodes de référence et performances analytiques.....	13
2.2.2.a - Paramètres indiciaires.....	15
2.2.2.b - Métaux.....	16
2.2.2.c - Substances dangereuses de l'état chimique et polluants spécifiques de l'état écologique.....	16
2.2.2.d - Substances volatiles	17
2.2.2.e - Chloroalcanes à chaînes courtes.....	17
2.2.3 - Validation des résultats.....	18
2.2.3.a - Blancs de matériels de prélèvement.....	18
2.2.3.b - Blancs de méthode.....	18
2.2.3.c - Utilisation de matrices représentatives pour la validation de méthodes.....	19
2.2.4 - Restitution des données dans le cas de l'analyse de fractions séparées.....	19
2.2.4.a - Méthode de calcul des incertitudes en cas d'agrégation des résultats des 2 phases.....	19
2.2.4.b - Protocole de calcul de la concentration agrégée eau résiduaire ($C_{\text{eau brute agrégée}}$).....	20

1 - Modalités de mise en œuvre d'un programme de surveillance des émissions dans l'eau

1.1 - Mise en œuvre d'un programme de surveillance des émissions par l'exploitant

Dans le cas de la mise en place d'un programme de surveillance au titre de l'article 58 de l'arrêté du 2 février 1998, les opérations d'échantillonnage peuvent être réalisées par :

- l'exploitant lui-même ;
- un prestataire d'analyse accrédité selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour l'échantillonnage automatique avec asservissement au débit sur la matrice « eaux résiduaires » selon la norme FDT-90-523-2 en vue d'analyse physico-chimique ;
- un organisme de prélèvement, accrédité selon le même référentiel, sélectionné par le prestataire d'analyse et/ou l'exploitant.

La sous-traitance est autorisée pour les opérations d'échantillonnage.

L'exploitant ou le prestataire devra réaliser les opérations d'échantillonnage dans les conditions, décrites dans la 2ème partie du présent guide, en concertation étroite avec le laboratoire réalisant les analyses.

Les opérations d'analyses peuvent être réalisées par :

- l'exploitant lui-même ;
- un prestataire d'analyse accrédité selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 sur la matrice « Eaux résiduaires », pour chaque substance à analyser.

La sous-traitance analytique est autorisée.

Dans le cas de sous-traitance analytique, le laboratoire désigné pour les analyses devra satisfaire aux mêmes règles de compétences que le prestataire c'est-à-dire être accrédité selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour la matrice « eaux résiduaires », pour chaque substance à analyser.

En cas de modification significative du dispositif d'autosurveillance (par exemple réaménagement du canal de mesure), l'exploitant adresse à l'inspection un descriptif des modifications apportées.

Les opérations de mesure (échantillonnage et analyse) respecteront les normes et règles de l'art définies en 2ème partie du présent guide.

1.1.1 - Cas d'un programme de surveillance réalisé en intégralité par l'exploitant

Dans le cas où l'exploitant réalise lui-même les opérations d'échantillonnage, il est impératif, en l'absence d'accréditation, qu'il dispose de procédures nécessaires à assurer la fiabilité et la reproductibilité de ses pratiques d'échantillonnage et de mesures de débit, et des enregistrements démontrant leur adéquation.

A ce titre l'exploitant devra disposer :

- d'un plan de localisation des divers points de rejet de l'établissement, identifiant les rejets d'eaux pluviales et d'effluents, ainsi que l'emplacement des points de rejet équipés

pour réaliser le suivi des macropolluants, des substances caractéristiques à son activité industrielle et des autres substances dangereuses (substances de l'état chimique, polluants spécifiques de l'état écologique) ;

- d'un schéma de présentation du dispositif de dépollution, ou des installations de prétraitement avant rejet. Ce schéma indique la localisation des appareils de mesures et des points d'échantillonnage ;
- d'un descriptif du mode d'échantillonnage des effluents mentionnant en particulier :
 - le type de dispositif d'asservissement au débit ;
 - les principales caractéristiques techniques du matériel de prélèvement comprenant la nature des matériaux constituant l'échantillonneur (ceux-ci devant, le cas échéant, permettre l'analyse simultanée des macropolluants, des substances caractéristiques de l'activité industrielle, des autres substances dangereuses) et les enregistrements documentaires attestant de l'absence de contamination du matériel de prélèvement ;
 - le protocole de vérification des critères métrologiques du matériel de prélèvement (justesse et répétabilité du volume unitaire) et les enregistrements des contrôles réalisés attestant de la conformité du matériel à ces critères ;
 - le mode de conditionnement des échantillons (dont la méthodologie mise en œuvre pour l'étape d'homogénéisation du volume collecté et le respect du critère de conformité pour le système d'homogénéisation en s'appuyant sur le FD T 90-523-2) ;
- des modalités d'acheminement des échantillons jusqu'au laboratoire ;
- de l'identification du matériel d'analyse, des méthodes utilisées et des performances des méthodes, parmi lesquelles la limite de quantification (déterminée par exemple selon NF T90-210) et l'incertitude de mesure (déterminée par exemple selon NF EN ISO 11352), pour chaque substance pour les analyses réalisées dans l'établissement ou, le cas échéant, les coordonnées du laboratoire auquel les analyses sont confiées ;
- des enregistrements attestant d'un calage initial des performances des méthodes analytiques de l'exploitant par rapport à un laboratoire agréé ;
- des modalités de validation périodique du dispositif d'autosurveillance : audits internes, audits externes, vérifications, recalages et participation à des comparaisons interlaboratoires sur les matrices eaux résiduaires pour les paramètres concernés ;
- des résultats des contrôles métrologiques, tous les éléments attestant de la conformité des dispositifs de mesure et les coordonnées de l'organisme habilité choisi pour procéder au diagnostic de fonctionnement, ainsi que la fréquence des opérations de contrôle.

L'ensemble de ces éléments devra être tenu à la disposition de l'inspection.

1.1.2 - Cas d'un programme de surveillance dont la mise en œuvre est sous-traitée en partie ou dans sa totalité

Dans le cas où l'exploitant fait appel à un organisme de prélèvement accrédité et/ou à un prestataire d'analyse accrédité pour la réalisation de son programme de surveillance, l'exploitant, avant le début de la sélection des organismes, devra s'assurer de :

- L'accréditation de l'organisme de prélèvement pour l'échantillonnage automatique avec asservissement au débit sur la matrice « eaux résiduaires », notamment par la transmission des informations suivantes : numéro d'accréditation et extrait de l'annexe technique sur les opérations d'échantillonnage en eaux résiduaires ;
- L'accréditation du laboratoire prestataire des analyses sur la matrice « eaux résiduaires » pour chaque substance, notamment par la transmission des informations suivantes : numéro d'accréditation, extrait de l'annexe technique sur l'analyse des eaux résiduaires, les limites de quantification (LQ) et les incertitudes de mesure.
- La complétude des limites de quantification annoncées avec les LQ réglementaires (Arrêté du 27 octobre 2011 portant sur les modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement et l'avis du 11 février 2017 relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques).

1.1.3 - Cas particulier d'un site soumis au suivi régulier des rejets

Si un site est soumis au suivi régulier des rejets au titre de l'article R213-48-6 du code de l'environnement pour la détermination de sa redevance pour pollution de l'eau d'origine non domestique, l'exploitant fournira à l'inspection en amont du début du programme de surveillance la décision relative à l'agrément du dispositif de suivi régulier des rejets qui lui aura été délivrée par l'agence de l'eau ainsi que le dernier rapport de diagnostic de fonctionnement du dispositif. Dans le cas où les éléments fournis sont validés par l'agence de l'eau, le dispositif de suivi des rejets mis en œuvre par l'industriel est considéré comme étant conforme également au programme de surveillance des substances dangereuses.

L'attestation du renouvellement de l'agrément du dispositif (tous les 2 ans) sera tenue à disposition de l'inspection.

L'exploitant devra disposer de et être en mesure de présenter également à l'inspection les informations suivantes :

- les principales caractéristiques techniques du matériel de prélèvement comprenant la nature des matériaux constituant l'échantillonneur (ceux-ci devant permettre l'analyse simultanée des macropolluants, des substances caractéristiques de l'activité industrielle, des autres substances dangereuses, le cas échéant) et les documents attestant l'absence de contamination du matériel de prélèvement ;
- le protocole de vérification des critères métrologiques du matériel de prélèvement (justesse et répétabilité du volume unitaire) et les enregistrements des contrôles réalisés attestant de la conformité du matériel à ces critères ;
- le mode de conditionnement des échantillons (dont la méthodologie mise en œuvre pour l'étape d'homogénéisation du volume collecté et le respect du critère de conformité pour le système d'homogénéisation selon le FD T 90-523-2).

1.2 - Contrôle initial de calage – Contrôle externe de recalage – Contrôle inopiné

Dans le cas d'un calage initial, d'un contrôle externe de recalage ou d'un contrôle inopiné, les opérations de mesure (échantillonnage et analyse) sont à réaliser par :

- Un organisme de prélèvement accrédité selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour l'échantillonnage automatique avec asservissement au débit sur la matrice « eaux résiduaires » en vue d'analyse physico-chimique selon la norme FDT-90-523-2 ;
- Un laboratoire d'analyse agréé selon la réglementation en vigueur sur la matrice « eaux résiduaires » et pour chaque substance à analyser, dès lors que cet agrément existe.

Si l'agrément n'existe pas pour une substance donnée, le laboratoire d'analyses choisi devra être titulaire pour la substance à analyser de l'accréditation selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 sur la matrice « eaux résiduaires ».

Avant le début de la sélection des organismes pour les contrôles de calage (calage initial, contrôle externe de recalage), l'exploitant devra s'assurer de :

- L'accréditation de l'organisme de prélèvement pour l'échantillonnage automatique avec asservissement au débit sur la matrice « eaux résiduaires » notamment par la transmission des informations suivantes : numéro d'accréditation et extrait de l'annexe technique sur les opérations d'échantillonnage en eaux résiduaires ;
- L'agrément du laboratoire sur la matrice « eaux résiduaires » et pour chaque substance notamment par la transmission des informations suivantes : extrait de la liste des paramètres agréés sur la matrice "eau résiduaire" ou, si l'agrément n'existe pas pour une substance donnée, l'accréditation du laboratoire (numéro d'accréditation, extrait de l'annexe technique sur l'analyse des eaux résiduaires), la limite de quantification du laboratoire et ses incertitudes de mesure pour la substance concernée.

Dans le cas d'un contrôle inopiné, la sélection des organismes est du ressort de l'inspection des installations classées. Cette sélection est basée sur les mêmes critères définis ci-dessus.

2 - Prescriptions techniques applicables pour l'échantillonnage et l'analyse des substances soumises à surveillance dans les rejets aqueux des installations industrielles

Cette partie définit les méthodes à respecter pour la détermination des quantités de macropolluants, de substances caractéristiques des activités industrielles et des autres substances dangereuses lors de la mise en œuvre d'un programme de surveillance des émissions.

2.1 - Modalités de réalisation des opérations d'échantillonnage

Les opérations d'échantillonnage seront réalisées en s'appuyant sur les normes et règles de l'art en vigueur :

- la norme NF EN ISO 5667-3 « Qualité de l'eau – Echantillonnage - Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau » ;
- du guide FD T90-524 « Contrôle Qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux » ;
- du fascicule de documentation FD T 90-523-2 « Qualité de l'eau - Guide d'échantillonnage pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 2 : échantillonnage d'eaux résiduelles » .

2.1.1 - Conditions générales de l'échantillonnage

Le volume prélevé devra être représentatif des conditions de fonctionnement habituelles de l'établissement et être compatible avec les quantités nécessaires pour réaliser les analyses. Pour cela, une mesure du débit en continu du rejet et un échantillonnage à l'aide d'un échantillonneur automatique réfrigéré asservi à la mesure du débit permettant la constitution d'échantillons moyens représentatifs des rejets pendant la période de mesure devront être réalisés.

Un dialogue étroit entre l'opérateur de prélèvement et le laboratoire est à mettre en place préalablement à la mise en œuvre du programme de surveillance des émissions, afin que l'opérateur ait à disposition les consignes écrites spécifiques sur le remplissage (ras-bord par exemple), le rinçage des flacons, le conditionnement des échantillons (ajout de conservateurs avec leurs quantités), l'utilisation des réactifs, l'identification des flacons et des enceintes et la durée de mise au froid des blocs eutectiques avant utilisation.

La sélection du flaconnage (nature et volume) et des réactifs de conditionnement (le cas échéant) devra s'appuyer sur les normes spécifiques au paramètre étudié ou à la norme NF EN ISO 5667-3. A défaut d'information dans les normes pour certaines substances organiques, les flacons en verre, brun ou protégés de la lumière, équipés de bouchons inertes (capsule téflon®) devront être mis en œuvre. Le laboratoire conserve la possibilité d'utiliser un matériel de flaconnage différent s'il dispose de données expérimentales permettant de justifier ce choix.

Les divers éléments (flacons, enceintes réfrigérées, blocs eutectiques) devront être envoyés en nombre suffisant et réceptionnés suffisamment à l'avance. L'opérateur de prélèvement devra respecter les durées de mise au froid des blocs eutectiques indiquées par le laboratoire.

Dans le cas d'envoi par transporteur, le plus grand soin devra être accordé à l'emballage et à la protection des échantillons en flaconnage verre afin d'éviter toute casse.

La traçabilité documentaire des opérations de terrain devra être assurée à toutes les étapes de la préparation de la campagne jusqu'à la restitution des données. Les opérations de terrain proprement dites devront être tracées (par exemple : sur une feuille préenregistrée regroupant les éléments non variables comme site, lieu d'échantillonnage, type d'échantillonneur, programme d'asservissement).

2.1.2 - Mesure de débit en continu

Les dispositifs de mesure de débit en continu devront être conformes aux normes en vigueur et respecter les prescriptions techniques définies par les constructeurs. Ils seront équipés d'enregistreurs et de totalisateurs. Les installations de mesure devront être accessibles et leur implantation ne pas mettre en péril la sécurité du personnel.

Les dispositifs de mesure de débit devront faire l'objet d'un contrôle de conformité de l'organe de mesure ou de l'installation vis-à-vis des prescriptions normatives et des constructeurs. Ils devront également faire l'objet d'un suivi métrologique rigoureux et documenté. Ce suivi métrologique peut être réalisé par une mesure comparative exercée sur site (débitmètre, jaugeage...) ou par une vérification effectuée sur un banc de mesure au sein d'un laboratoire accrédité.

Les enregistreurs et les totalisateurs devront également être conformes aux normes en vigueur. Les installations de comptage doivent être accessibles et leur implantation ne pas mettre en péril la sécurité du personnel.

Dans l'impossibilité d'installer un débitmètre, l'estimation du débit pourra s'appuyer sur :

- la base du débit moyen journalier de l'établissement en termes de rejets ;
- la base d'une mesure faite en parallèle ;
- la base de l'historique du rapportage de l'établissement dans le cadre de l'autosurveillance....

2.1.3 - Échantillonnage continu sur 24 heures à température contrôlée

Les échantillonneurs à mettre en œuvre devront être des échantillonneurs réfrigérés monoflacons, fixes ou portatifs, ayant la capacité à constituer un échantillon pondéré en fonction du débit et /ou du temps sur toute la période considérée. La température de l'enceinte de l'échantillonneur devra être de 5 ± 3 °C durant toute l'étape de prélèvement. Pour cela, il est recommandé de contrôler la température au minimum en début et fin d'opération. L'un des critères possibles de sélection d'un échantillonneur est le respect des exigences de performance définies dans la norme NF EN 16479.

Dans le cas où il s'avèrerait impossible d'effectuer un échantillonnage proportionnel au débit du rejet (par exemple : rejets par bâchées, rejets ponctuels, rejets d'eaux pluviales), l'opérateur de prélèvement peut pratiquer un échantillonnage asservi au temps. Dans ce cas, le débit et son évolution seront estimés à partir de renseignements tels que les compteurs d'eau et le bilan

hydrique. Un échantillonneur multiflacons peut alors être utilisé afin de reconstituer un échantillon moyen. Une méthodologie est présentée dans le fascicule FD T 90-523-2.

Dans tous les cas, l'opérateur de prélèvement devra lors de la restitution préciser la méthodologie d'échantillonnage mise en œuvre.

Pour des raisons de qualité de la mesure, l'utilisation en l'état des échantillonneurs pour la surveillance des paramètres tels que la DBO5, la DCO, les MES, l'azote et le phosphore n'est pas adaptée pour le suivi des substances dangereuses. Les échantillonneurs devront être modifiés. Le FD T 90-523-2 liste les matériaux à utiliser pour la surveillance des substances dangereuses.

Avant toute opération d'échantillonnage, l'opérateur de prélèvement devra :

- nettoyer l'échantillonneur et le système d'homogénéisation à l'aide d'un protocole de nettoyage éprouvé et validé ;
- réaliser un contrôle métrologique de l'échantillonneur (justesse et répétabilité du volume unitaire).

Des dispositions pour le nettoyage et le contrôle métrologique de l'échantillonneur sont définies dans la norme FD T 90-523-2.

A la fin de l'échantillonnage, l'opérateur de prélèvement devra valider l'opération d'échantillonnage en s'assurant que le volume final collecté corresponde au volume unitaire réel prélevé multiplié par le nombre de prélèvements réalisés avec une tolérance, sur l'écart volume final/volume théorique, fixée et annoncée par l'organisme de prélèvement. Le cas échéant, si le critère n'est pas respecté, l'opérateur de prélèvement devra en rechercher les causes et pourra être amené à refaire l'opération d'échantillonnage.

2.1.4 - Préparation et conservation des échantillons

Une étape d'homogénéisation du volume collecté devra être réalisée avant et pendant la distribution dans les différents flacons destinés à l'analyse.

Les recommandations du fascicule FD T 90-523-2 peuvent être suivies pour la sélection et la validation des performances du système d'homogénéisation.

La répartition dans les différents flacons devra se faire loin de toute source de contamination, flacon par flacon, ce qui correspond à un remplissage du flacon en une seule fois. Les flacons destinés à l'analyse des composés volatils doivent être remplis en premier.

En absence de consignes fournies par le laboratoire concernant le remplissage du flacon, le préleveur devra le remplir à ras-bord.

Les échantillons devront être conservés selon les dispositions des normes en vigueur et notamment de la norme NF EN ISO 5667-3.

2.1.5 - Transport des échantillons

Les échantillons devront être expédiés le plus tôt possible à la fin de l'échantillonnage. Les échantillons devront être transportés dans une enceinte maintenue à une température égale à $5\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$, préalablement réfrigérée afin d'offrir un volume de stockage dont la température se trouve dans la plage précédemment décrite. Si le laboratoire d'analyse est basé sur le site, l'utilisation d'une enceinte non réfrigérée pour transporter les échantillons peut convenir si le laboratoire les réceptionne au plus tard 1 heure après la fin de l'échantillonnage.

Les échantillons devront être réceptionnés par le laboratoire d'analyse au plus tard le lendemain de la fin de l'opération d'échantillonnage.

Si ce délai ne peut pas être respecté (cas de la surveillance de polluants à une fréquence journalière et de la fermeture des laboratoires d'analyse lors des jours fériés, par exemple), le laboratoire fournira à l'opérateur de prélèvement les moyens de conservation adaptés en s'appuyant sur les normes spécifiques du polluant étudié ou à la norme NF EN ISO 5667-3 ainsi que les consignes écrites associées pour garantir la stabilité des échantillons jusqu'à l'analyse.

Spécificités transport des échantillons DROMs en vue de l'analyse des substances

◆ Transport des échantillons vers la métropole

En absence de capacité analytique locale, le transport des échantillons vers le laboratoire basé en métropole devra être effectué dans une enceinte dont les performances thermiques devront être vérifiées. Des dispositions sont définies dans la norme NF S 99-700 [a minima respect du profil de température sur 48 heures (annexe F n°ST-48-a) et idéalement respect du profil de température sur 96 heures (annexe G n°ST-96-a)] en prenant en compte le nombre d'échantillons et la température des échantillons.

La mise en place de bonnes conditions de transport des échantillons implique également fortement le prestataire de transport. L'utilisation de chambres froides pour le stockage des enceintes lors des phases de transit et la mise en place d'un transport réfrigéré dès la réception à l'aéroport en métropole sont recommandés, ces moyens apportent une garantie supplémentaire pour le respect de la chaîne du froid.

La planification des campagnes de mesures devra également être organisée en fonction des horaires des vols vers la métropole et tenir compte de la date d'arrivée en métropole. Les dates et heures de prélèvements devront être fixées après prise en compte de l'ensemble des contraintes. De façon générale, il faut viser des échantillonnages principalement en tout début de semaine (lundi, mardi) afin de garantir une prise en charge impérative par le laboratoire avant la fin de la semaine et éviter un stockage durant le week-end. L'équipe de prélèvement devra être impliquée dans l'ensemble des discussions et échanges avec le laboratoire.

Dans ce cas particulier, si le laboratoire d'analyse est basé en métropole, les échantillons devront y être réceptionnés au plus tard dans les 72 heures après la fin de l'opération d'échantillonnage.

◆ Paramètres non transportables en métropole

Certaines substances ne sont pas stables dans le temps et de ce fait les échantillons ne pourront pas être expédiés en métropole. Ces échantillons devront être expédiés au plus tard le lendemain de la fin de l'opération d'échantillonnage vers le laboratoire d'analyse du DROM et y être analysés.

Polluant à analyser	Code SANDRE	Analyses à réaliser
Matières en suspension (MES)	1305	localement dans les DROM
DBO ₅	1313	localement dans les DROM
DCO	1314	localement dans les DROM
ST-DCO	6396	localement dans les DROM
Azote global (azote kjeldhal + Nitrites +	1551	localement dans les DROM

Nitrates)		
Carbone organique (COT)	1841, support (eau brute non filtrée)	23 localement dans les DROM ou sous 3 jours dans un laboratoire de métropole si l'échantillon est acidifié à pH < 2 avec H ₂ SO ₄ ou H ₃ PO ₄

2.1.6 - Prise en charge des échantillons

La température de l'enceinte devra être contrôlée à l'arrivée au laboratoire et indiquée dans le rapportage relatif aux analyses sauf dans le cas où les échantillons sont pris en charge au plus tard 1 heure après la fin de l'échantillonnage (le laboratoire tracera et conservera l'heure de réception des échantillons).

Le laboratoire en charge des analyses devra démarrer, au plus tard le lendemain de la fin de l'échantillonnage, les étapes analytiques critiques destinées à éviter l'évolution de l'échantillon pour le paramètre considéré, à savoir : filtration/centrifugation et/ou stabilisation (ajout agent de conservation ...) et/ou extraction.

Un délai de mise en analyse plus long peut être accepté sous réserve que la stabilité du paramètre soit justifiée (texte de référence, essais de stabilité du laboratoire). Le laboratoire en charge des analyses devra justifier (de manière documentaire ou expérimentale) que ce délai de mise en analyse n'a pas d'impact sur la fiabilité des analyses. Le laboratoire en charge des analyses devra être en mesure de communiquer ces informations à l'exploitant.

Dans le cas de dépassement du délai de 24 heures et en l'absence d'éléments justificatifs, la recevabilité de l'échantillon devra être reconsidérée.

En aucun cas le laboratoire en charge des analyses ne peut déroger au délai de mise en analyse pour la Demande Biochimique en Oxygène [code Sandre 1313], nitrates [code Sandre 1340], nitrites [code Sandre 1339], azote ammoniacal [code Sandre 1335].

Dans le cas d'échantillons provenant des DROMs, la prise en charge des échantillons (hors paramètres non transportables) par le laboratoire d'analyses de métropole, incluant les premières étapes analytiques permettant de limiter l'évolution de l'échantillon (filtration, stabilisation, extraction, etc.), devra intervenir en tout état de cause 72 heures au plus tard après la fin de l'échantillonnage.

2.2 - Modalités de réalisation des analyses

2.2.1 - Effluents chargés

Toutes les analyses devront rendre compte de la totalité de l'échantillon (effluent brut, matières en suspension (MES) comprises).

Les fractions du support eau pouvant être analysées sont précisées ci-dessous. Ces fractions sont codifiées par le Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau (SANDRE).

Fractions analysées sur le support eau

Code fraction analysée	Terminologie	Commentaires sur la fraction analysée
3	Phase aqueuse de l'eau	Filtrée, centrifugée
156	Phase particulaire de l'eau	Phase composée de l'ensemble des MES dans l'eau, récupérée généralement après centrifugation ou filtration
23	Eau Brute	Fraction du support « eau » indiquant que la méthode de détermination analytique a été menée sans discrimination des phases aqueuses et particulaire tout au long du processus. Ceci inclut notamment des étapes d'extraction ou de minéralisation prenant en compte la phase particulaire.

Pour les eaux ayant une concentration en matières en suspension inférieure à 250 mg/L, l'analyse pourra être mise en œuvre sur l'eau brute, si le laboratoire a démontré l'applicabilité des méthodes utilisées jusqu'à ce niveau de MES.

Pour les eaux ayant une concentration en matières en suspension supérieure ou égale à 250 mg/L, une analyse séparée de la phase aqueuse et de la phase particulaire devra être mise en œuvre pour l'ensemble des substances sauf pour les paramètres indiciaires (hormis les chloroalcanes à chaînes courtes), les substances volatiles et les métaux dont les pratiques analytiques sont détaillées en § 2.2.2.

Lorsqu'une séparation des phases doit être mise en œuvre, il est recommandé, afin de préserver l'homogénéité des données produites, de réaliser systématiquement la filtration des matières en suspension (MES) sur un filtre en fibre de verre borosilicaté de porosité équivalente à 0,7 µm. Dans le cas des échantillons présentant une très forte charge en MES, cette ultime étape de filtration pourra être précédée d'une première étape de filtration ou de centrifugation. Ces MES devront être conservés et ajoutés pour analyse à ceux obtenus par filtration sur fibre de verre borosilicaté.

2.2.2 - Méthodes de référence et performances analytiques

Les performances analytiques à respecter pour les paramètres indiciaires, les substances caractéristiques des activités industrielles et autres substances dangereuses dans les eaux résiduaires sont définies dans l'avis en vigueur paru au Journal officiel de la République française, en application de l'arrêté du 27 octobre 2011 portant sur les modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de

l'environnement.

Afin de garantir la qualité des données de mesure :

- Le laboratoire en charge des analyses devra réaliser les analyses dans le respect des prescriptions des normes NF, EN ou ISO lorsqu'elles existent et répondent aux performances analytiques décrites dans l'avis associé à l'arrêté d'agrément. Les méthodes d'analyse utilisées par le laboratoire en charge des analyses devront être (par ordre décroissant de priorité) :
 - des méthodes pour lesquelles le laboratoire en charge des analyses est agréé,
 - des méthodes pour lesquelles le laboratoire en charge des analyses est accrédité selon le référentiel NF EN ISO 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée dans l'offre si cette option est choisie),
 - en l'absence d'accréditation, des méthodes validées pour le domaine d'application considéré (matrice et gamme de concentration) 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 d'analyse des eaux est la norme NF T 90-210 (2009 ou plus récente). Les incertitudes devront être établies suivant la norme NF ISO 11352 ;
- Le laboratoire en charge des analyses s'assure que les méthodes utilisées, l'incertitude de mesure et la limite de quantification sont adaptées pour chaque paramètre au le domaine d'application considéré ;
- Le laboratoire en charge des analyses tient à disposition du demandeur toute justification concernant les méthodes utilisées. Leur traçabilité documentaire devra donc être assurée par le laboratoire en charge des analyses y compris le contrôle en routine des performances ;
- Le laboratoire en charge des analyses justifie dans un document synthétique des performances des méthodes proposées ; le laboratoire en charge des analyses précise sa politique quant à la prise en compte du rendement d'extraction et des blancs dans l'expression des résultats pour l'analyse des composés organiques ;
- Le laboratoire en charge des analyses signale au demandeur, préalablement à la campagne d'analyse concernée, toutes modifications, notamment celles concernant les méthodes d'analyse mises en œuvre ou leurs performances ;
- Au moins une fois par campagne et si besoin par une procédure simplifiée, le laboratoire en charge des analyses s'engage à vérifier expérimentalement qu'il respecte toujours les performances analytiques déclarées en termes de limites de quantification, de rendement d'extraction et de blancs de méthode (i.e., vérification sur une matrice représentative, par exemple celles décrites dans la norme FD T90-230, avec mise en œuvre de l'ensemble de la méthode d'analyse, vérification des rendements...). En cas de modifications de ces performances, le laboratoire en charge des analyses devra avertir le demandeur immédiatement et des actions correctives seront engagées par le laboratoire.
- Le laboratoire en charge des analyses apporte une attention particulière à la qualité des étalons analytiques (titration et pureté) ; lorsqu'ils existent, le laboratoire devra utiliser des matériaux de références certifiés.
- Le laboratoire en charge des analyses devra effectuer le contrôle systématique des effets de matrices dans la procédure analytique. Cela peut être mis en œuvre par exemple par l'utilisation d'étalons internes adaptés aux paramètres analysés ou par ajouts dosés.

Pour les substances pour lesquelles des comparaisons interlaboratoires de type essais d'aptitude ne sont pas disponibles, il est recommandé la mise en place et la réalisation, par le laboratoire en charge des analyses, de contrôles qualité supplémentaires sur des matrices réelles. Les résultats de ces contrôles devront être tenus à la disposition du demandeur.

2.2.2.a - Paramètres indiciaires

Les paramètres indiciaires sont des paramètres indicateurs de la présence d'un type de polluants sans connaissance détaillée de la présence effective et de la contribution quantitative respective des espèces chimiques susceptibles de participer à la valeur numérique.

Les paramètres indiciaires pour la mise en œuvre d'un programme de surveillance des émissions sont :

Paramètres indiciaires	Code sandre
MES	1305
DCO ou ST DCO ou COT	1314 / 6396 / 1841
DBO5	1313
Cyanures libres	1084
Indice phénols	1440
Hydrocarbures totaux	7009
Composés organiques halogénés (en AOX ou EOX) ou halogènes des composés organiques absorbables	1106 (AOX) et 1760 (EOX)
Chloroalcanes C10-C13	1955

Les méthodes à mettre en œuvre sont celles définies dans l'arrêté du 7 juillet 2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE et aux normes de référence et/ou dans l'avis du 11 février 2017 relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques.

Demande Chimique en Oxygène (DCO) :

Pour assurer la continuité des données bancarisées et une interprétation non biaisée des données, la méthode de détermination de la DCO ne devra pas varier, que les mesures soient réalisées dans le cadre de l'auto-surveillance ou d'une autre investigation réglementaire.

L'utilisation de la norme ISO 15705 (ST-DCO) est donc possible si cette pratique correspond à celle régulièrement mise en œuvre dans le cadre de l'autosurveillance, avec les limitations suivantes :

- Respect des plages d'emploi des tubes. En particulier, la dilution du rejet avec une eau de distribution, ou de laboratoire, lorsque le résultat constaté se trouve en dehors de la plage du tube, est formellement proscrite. Le laboratoire emploiera le type de tube correspondant à la plage supérieure.
- Emploi de la norme NF T90-101 pour les effluents très chargés en MES, comme par exemple les rejets issus de l'industrie agroalimentaire, et/ou présentant une coloration interférente à la photométrie ;
- Emploi de la norme NF EN 1484 pour les effluents très chargés en chlorures (concentration > 2 g/L).

AOX :

Pour des échantillons présentant une teneur en chlorure supérieur à 1 g/l, il est recommandé de mettre en œuvre la méthode à base d'extraction sur phase solide (SPE-AOX) présentée en annexe A de la norme NF EN ISO 9562. Cependant, les résultats obtenus par cette méthode modifiée peuvent différer significativement des résultats obtenus par la méthode requise.

2.2.2.b - Métaux

L'analyse demandée pour les métaux est une détermination de la concentration en métal total contenu dans l'eau brute (aucun prétraitement par séparation des matières en suspension).

Dans le cas des métaux (hors mercure), cette analyse est effectuée après digestion de l'échantillon à l'eau régale, selon la norme NF EN ISO 15587-1 (pour des eaux dont la teneur en MES est inférieure à 20 g/L et le COT est inférieur à 5 g/L).

Pour le mercure, l'étape de digestion complète sans filtration préalable est décrite dans les normes analytiques spécifiques à cet élément.

En absence de disposition normative de digestion applicable aux eaux résiduaires, une digestion des échantillons suivant la norme NF EN ISO 15587-1 peut être employée.

2.2.2.c - Substances dangereuses de l'état chimique et polluants spécifiques de l'état écologique

Les méthodes d'analyses appliquées pour déterminer les teneurs en substances dangereuses de l'état chimique et en polluants spécifiques de l'état écologique devront garantir :

- des limites de quantification telles que définies dans l'avis en vigueur paru au Journal officiel de la République française, en application de l'arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement ;

- des incertitudes élargies de mesure inférieures ou égales à 50 % au niveau de trois fois les limites de quantification définies dans l'avis nommé ci-dessus.

En plus des dispositions précédentes, l'analyse des substances suivantes devra respecter les modalités énoncées ci-après.

2.2.2.d - Substances volatiles

L'analyse devra être réalisée sur l'eau brute sans aucune séparation de phases quelle que soit la concentration en matières en suspension.

Les substances concernées sont :

Substances volatiles	CAS	Code Sandre
1,2-Dichloroéthane	107-06-2	1161
Dichlorométhane (Chlorure de méthylène)	75-09-2	1168
Tétrachloroéthylène	127-18-4	1272
Tétrachlorure de carbone	56-23-5	1276
Trichlorobenzènes	12002-48_1	1630 / 1283
Trichloroéthylène	79-01-6	1286
Trichlorométhane (chloroforme)	67-66-3	1135
Chlorure de vinyle	75-01-04	1753
Benzène	71-43-2	1114
Toluène	108-88-3	1278
Ethylbenzène	100-41-4	1497
Xylènes (Somme o, m, p)	1330-20-7	1780

2.2.2.e - Chloroalcanes à chaînes courtes

Les méthodes à mettre en oeuvre pour les chloroalcanes sont :

- la norme NF EN ISO 12010 lorsque le rejet analysé présente une concentration en matières en suspension inférieure à 250 mg/L
- en combinaison, la norme NF EN ISO 12010 pour la phase aqueuse et la norme NF EN ISO 18635 pour la phase particulaire lorsque le rejet analysé présente une concentration en matières en suspension supérieure ou égale à 250 mg/L.

2.2.3 - Validation des résultats

2.2.3.a - Blancs de matériels de prélèvement

Des blancs de matériel de prélèvement sont indispensables pour vérifier l'absence de contamination de celui-ci vis-à-vis de l'eau de rejet échantillonnée en vue de la recherche des substances dangereuses. Ils devront être réalisés à une fréquence adaptée.

Ce contrôle qualité devra être mis en œuvre lors de l'acquisition de l'échantillonneur automatique ou lors de l'adaptation de l'échantillonneur pour une configuration « substances dangereuses » et avant la mise en service du matériel pour le programme de surveillance des émissions. Toute modification effectuée sur l'échantillonneur nécessite également la mise en œuvre de ce contrôle qualité.

Le blanc de matériel de prélèvement devra être réalisé sur une durée de 3 heures minimum. Une méthodologie est décrite dans le guide FD T 90-524 (annexe A). Les substances à rechercher dans le blanc du matériel de prélèvement seront celles du programme de surveillance de l'établissement.

Les critères d'acceptation et de prise en compte du blanc devront respecter les dispositions définies dans le § 6.2 du guide FD T90-524.

Les résultats des analyses correspondant au blanc de matériel de prélèvement sont tenus à la disposition de l'inspection.

2.2.3.b - Blancs de méthode

Des blancs de méthode sont indispensables pour l'ensemble des paramètres indiciaires et substances, et doivent être réalisés à une fréquence adaptée. Il s'agit de la réalisation de blancs des méthodes analytiques utilisées, qui doivent comprendre l'ensemble du processus analytique (prétraitement d'échantillon et analyse).

Eu égard à leur caractère ubiquiste, pour les familles ou substances suivantes, un blanc de méthode devra être réalisé pour chaque série analytique :

- Alkylphénols
- Organoétains
- HAP
- PBDE
- DEHP
- Chloroalcanes à chaînes courtes
- Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)

- Métaux : cuivre, zinc, cadmium, plomb et mercure

Les résultats des analyses correspondant aux blancs de méthode sont tenus à la disposition de l'inspection afin de pouvoir démontrer la fiabilité des résultats de mesure.

2.2.3.c - Utilisation de matrices représentatives pour la validation de méthodes

Pour toutes méthodes, les limites de quantification devront être validées et vérifiées pour chaque fraction concernée (eau brute, phase aqueuse et phase particulaire) avec une matrice représentative des échantillons à analyser exempte des substances d'intérêt.

La FT D 90-230 propose différentes approches pour les matrices liquides prenant en compte les MES. Dans l'impossibilité d'obtenir une matrice représentative d'eau résiduaire exempte de substances d'intérêt, une matrice synthétique, comme décrite dans la FD T 90-230, peut être utilisée.

Pour la validation de la phase particulaire, du fait que des quantités de MES différentes vont être traitées lors de l'analyse des échantillons, il devra être démontré lors de la validation de méthode que la méthode est compatible avec une gamme de taux de MES correspondant aux échantillons à analyser.

2.2.4 - Restitution des données dans le cas de l'analyse de fractions séparées

Si, à des fins d'analyses (cas notamment des échantillons avec un taux de MES > 250 mg/L), il est nécessaire de procéder au fractionnement de l'échantillon (analyse sur la phase aqueuse et analyse sur la phase particulaire), le résultat devra être exprimé en considérant l'ensemble des fractions.

La restitution devra être effectuée en indiquant le résultat agrégé pour les 2 phases (en µg/L) selon la méthode de calcul détaillée ci-après.

Pour un prélèvement donné et une substance donnée (hors composés volatils, métaux, paramètres indiciaires), les résultats devront être rendus par calcul de la concentration totale en µg/L :

$$[C_{\text{tot}}] (\mu\text{g/L}) = [C_d] (\mu\text{g/L}) + [C_p] (\text{équivalent}) (\mu\text{g/L})$$

Avec :

C_d la teneur mesurée dans la phase aqueuse en µg/L

C_p (équivalent) la teneur mesurée dans la phase particulaire exprimée en µg/L.

Avec C_p (équivalent) (µg/L) = $10^{-6} \times [\text{MES}] (\text{mg/L}) \times C_p (\mu\text{g/kg})$

Ce qui permet d'obtenir l'expression globale :

$$[C_{\text{tot}}] (\mu\text{g/L}) = [C_{\text{phase aqueuse}}] (\mu\text{g/L}) + 10^{-6} * [C_{\text{phase particulaire}}] (\mu\text{g/kg}) * [\text{MES}] (\text{mg/L})$$

2.2.4.a - Méthode de calcul des incertitudes en cas d'agrégation des résultats des 2 phases

Il est rappelé que la LQ eau résiduaire à respecter (ci-après $LQ_{\text{eau brute agrégée}}$) englobe la LQ phase aqueuse (ci-après $LQ_{\text{phase aqueuse}}$) et la LQ phase particulaire (ci-après $LQ_{\text{phase particulaire}}$) avec

$$LQ_{\text{eau brute agrégée}} = LQ_{\text{phase aqueuse}} + LQ_{\text{phase particulaire}} \text{ (équivalent)}$$

La détermination de la LQ sur la phase particulaire de l'eau devra répondre aux mêmes exigences que sur les fractions liquides. La $LQ_{\text{phase particulaire}}$ devra être déterminée, sur une matrice représentative, lors de la validation initiale de la méthode en se basant sur la concentration du seuil de coupure de 250 mg/L (ex : 250 mg de MES si un litre de prise d'échantillon, 100 mg de MES si prise d'échantillon de 400 mL). Il faudra veiller lors de la campagne de mesure à ce que la prise d'essai (volume) de l'échantillon d'eau d'entrée corresponde à celle utilisée lors du plan d'expérience de validation.

Les phases aqueuses et particulaires sont extraites et analysées séparément avec les méthodes adaptées. Dans ce cas, la concentration agrégée eau résiduaire (ci-après $C_{\text{eau brute agrégée}}$) est recalculée selon le protocole décrit ci-après.

Nota : Il est indispensable de bien distinguer la différence entre une valeur issue d'un résultat calculé (agrégation des résultats des concentrations obtenues pour la phase aqueuse et la phase particulaire) et un résultat non quantifié (c'est à dire valeur inférieure à la $LQ_{\text{eau brute agrégée}}$). Les codes remarques, définis par le Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau (SANDRE) devront être utilisés pour marquer cette différence lors de la restitution des résultats (code remarque 10 pour un résultat non quantifié et code remarque 1 pour un résultat calculé).

2.2.4.b - Protocole de calcul de la concentration agrégée eau résiduaire ($C_{\text{eau brute agrégée}}$)

Soient C_a la concentration mesurée dans la phase aqueuse en $\mu\text{g/L}$ et C_p la concentration mesurée dans la phase particulaire en $\mu\text{g/kg}$.

$$C_p \text{ (équivalent)} (\mu\text{g/L}) = 10^{-6} \times [\text{MES}] (\text{mg/L}) \times C_p (\mu\text{g/kg})$$

La $LQ_{\text{phase particulaire}}$ est en $\mu\text{g/kg}$ et on a :

$$LQ_{\text{phase particulaire}} \text{ (équivalent)} (\mu\text{g/L}) = 10^{-6} \times [\text{MES}] (\text{mg/L}) \times LQ_{\text{phase particulaire}} (\mu\text{g/kg})$$

La $LQ_{\text{phase particulaire}} \text{ (équivalent)}$ doit être préférentiellement calculée avec la LQ déterminée au seuil de coupure (à 250 mg/L) et par conséquent avec une concentration de MES de 250 mg/L ce qui permet d'obtenir la relation suivante :

$$\frac{LQ_{\text{phase particulaire}} \text{ (équivalent)} (\mu\text{g/L})}{(\mu\text{g/kg})} = 10^{-6} \times 250 (\text{mg/L}) \times LQ_{\text{phase particulaire}} \text{ déterminée à } 250 \text{ mg/L}$$

La $LQ_{\text{phase particulaire}} \text{ (équivalent)}$ est supposée indépendante du taux de MES des échantillons. En effet, la $LQ_{\text{phase particulaire}} \text{ (équivalent)}$ correspond à la quantité minimale présente dans les MES (quel que soit le taux) qui peut être quantifiée dans un volume liquide donné (qui doit être conservé constant). Si le taux de MES d'un échantillon est plus important que le seuil de coupure, il est admis que la $LQ_{\text{phase particulaire}}$ va être abaissée proportionnellement par rapport à la LQ du seuil de coupure.

Le tableau ci-dessous présente les différents cas pour le rendu des résultats :

Si	Alors	Résultat affiché
----	-------	------------------

C_d	C_p (équivalent)	Incertitude de l'analyse sur le résultat obtenu sur la phase particulaire	$C_{\text{eau brute agrégée}}$	Résultat	Code remarque (terme défini par le SANDRE)
$< LQ_{\text{phase aqueuse}}$	$< LQ_{\text{phase particulaire}}$ (équivalent)		$< LQ_{\text{eau brute agrégée}}$	$LQ_{\text{eau brute agrégée}}$	10
$\geq LQ_{\text{phase aqueuse}}$	$< LQ_{\text{phase particulaire}}$ (équivalent)		C_d	C_d	1
$< LQ_{\text{phase aqueuse}}$	$\geq LQ_{\text{phase particulaire}}$ (équivalent)	$> LQ_{\text{phase aqueuse}}$	C_p (équivalent)	C_p (équivalent)	1
$< LQ_{\text{phase aqueuse}}$	$\geq LQ_{\text{phase particulaire}}$ (équivalent)	$\leq LQ_{\text{phase aqueuse}}$	C_p (équivalent) + $LQ_{\text{phase aqueuse}}$	C_p (équivalent) + $LQ_{\text{phase aqueuse}}$	1
$\geq LQ_{\text{phase aqueuse}}$	$\geq LQ_{\text{phase particulaire}}$ (équivalent)		$C_d + C_p$ (équivalent)	$C_d + C_p$ (équivalent)	1

Dans la situation où un résultat est quantifié sur la phase particulaire ($\geq LQ_{\text{phase particulaire}}$ (équivalent)) et non quantifié sur la phase aqueuse ($< LQ_{\text{phase aqueuse}}$), l'incertitude de l'analyse sur le résultat obtenu sur la phase particulaire (MES) est prise en compte. Alors, deux cas de figures se présentent :

- si l'incertitude sur la phase particulaire est supérieure à la LQ de la phase aqueuse, alors le résultat affiché correspond à celui mesuré sur la phase particulaire (C_p (équivalent))
- si l'incertitude de la phase particulaire est inférieure à la LQ de la phase aqueuse, alors le résultat affiché correspond à la somme de la valeur mesurée sur la phase particulaire et la LQ sur la phase aqueuse.

**Ministère de la Transition
écologique et solidaire**
92055 La Défense CEDEX
Tél. : 01 40 81 21 22

