

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

Manuel d'utilisation du guide

Version 2011

Ce guide technique, à destination des commanditaires, a été développé par AQUAREF pour servir de référence pour l'élaboration du cahier des clauses techniques particulières d'un programme de surveillance des milieux aquatiques. Celui-ci devra intégrer, en plus, les exigences locales, les délais et les modalités d'échanges entre le commanditaire et le titulaire.

Il sera revu périodiquement par AQUAREF, lors d'évolutions réglementaires et à l'occasion de retours d'expériences issus des travaux AQUAREF, entre autres. Dans ces conditions, lors de l'élaboration du cahier des clauses techniques particulières, le commanditaire doit vérifier qu'il utilise la dernière version de ce document. La version actualisée est disponible sur le site AQUAREF¹. Il appartiendra au commanditaire d'archiver la version utilisée pour le marché.

Ce guide s'inscrit dans le contexte de l'article 8 de la Directive Cadre sur l'eau qui requiert des états membres l'établissement « de programmes de surveillance de l'état des eaux afin de dresser un tableau cohérent et complet de l'état des eaux au sein de chaque district ».

Il a pour objectif d'harmoniser au niveau national la mise en œuvre des prestations concernant la réalisation de prélèvements, la mesure *in situ*, les analyses et la restitution des données pour le support eau et sédiments du programme de contrôle de surveillance (CS), de contrôle opérationnel (CO), de contrôle d'enquête (CE) et de contrôle additionnel (CA). Chaque programme de surveillance répond donc à un objectif précis qui conditionne le choix des stations de mesure, des paramètres à y mesurer et donc les moyens à mettre en œuvre par le titulaire du marché pour y répondre.

Il couvre les eaux superficielles (cours d'eau, plan d'eau à l'exception des eaux littorales et eaux de transition), les eaux souterraines et les sédiments.

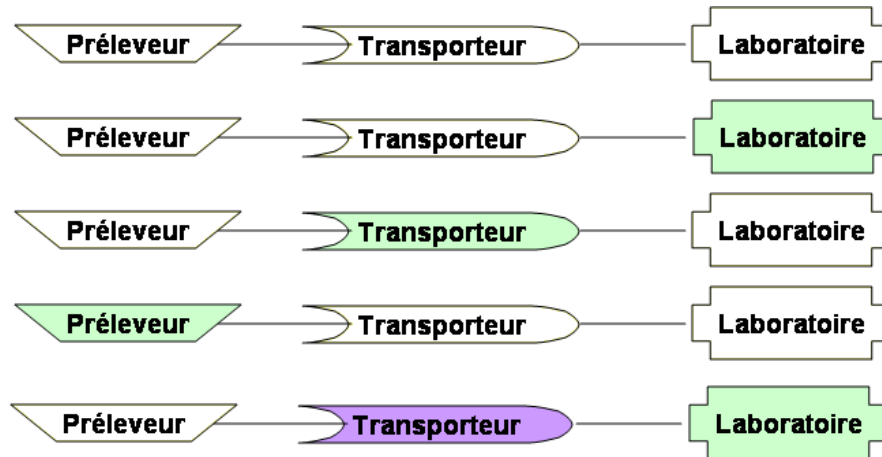
Le guide traite les points relatifs à la mesure de la qualité des milieux naturels aquatiques :

- La préparation de la campagne de prélèvement ainsi que les exigences en termes d'assurance qualité liée aux prélèvements et aux mesures *in situ* ;
- La réalisation de prélèvements et de mesures *in situ* sur les eaux superficielles (cours d'eau, plan d'eau), les eaux souterraines et les sédiments ;
- L'approvisionnement du flaconnage nécessaire aux prélèvements ainsi que l'acheminement des échantillons depuis les lieux de prélèvement jusqu'au laboratoire d'analyses ;
- La coordination entre prestataires de prélèvement, transporteurs et laboratoires d'analyses ;
- La réalisation d'analyses physiques, chimiques sur l'eau (fraction brute, fraction filtrée, fraction particulaire) et sur les sédiments ;
- La validation des résultats d'analyses et leurs corrections éventuelles en cas d'anomalies ;
- La restitution des données terrain et analytiques au format EDILABO.
- La spécificité des DOM

Pour des raisons d'assurance qualité, la responsabilité de chaque intervenant doit clairement être définie dès la remise de l'offre.

Selon le type de consultation retenu, plusieurs cas de figures sont possibles dans le cas d'une chaîne simple « prélèvement - transport - analyse ». Dans le schéma ci-dessous, les différentes couleurs illustrent des prestataires différents. Il existe donc de zéro à deux transmissions de responsabilité pour l'acheminement des échantillons.

¹ <http://www.aquaref.fr/>



Légende :

Cas n°1 : prestataire unique pour l'ensemble des étapes

Cas n°2 : prestataire unique pour le prélèvement et le transport, prestataire différent pour l'analyse

Cas n°3 : prestataire unique pour le prélèvement et pour l'analyse, prestataire différent pour le transport

Cas n°4 : prestataire unique pour le transport et pour l'analyse, prestataire différent pour le prélèvement

Cas n°5 : prestataires différents à toutes les étapes

Le dernier cas est déconseillé étant donné que les responsabilités relatives à l'acheminement des échantillons ne sont pas couvertes *a priori*.

Dans tous les cas, le prestataire d'analyse est responsable sans délégation possible :

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

Le guide technique élaboré à partir des fiches substances AQUAREF ainsi que des retours d'expériences de comparaisons interlaboratoires sur le terrain, s'articule de la façon suivante :

- Des documents techniques ainsi que des fiches terrain spécifiques, lesquels après compléments de spécificités locales, seront à destination des prestataires :
 - des prescriptions pour les opérations d'échantillonnage en **cours d'eau** (eaux et sédiments) référencées « Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques - Opérations d'échantillonnage en cours d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental ». *Les prescriptions pour les opérations d'échantillonnage des sédiments seront complétées courant 2011, suite aux travaux réalisés par AQUAREF.*
 - « Fiche Terrain Echantillonnage cours d'eau »
 - des prescriptions pour les opérations d'échantillonnage en **plan d'eau** (eaux et sédiments) référencées « Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques - Opérations d'échantillonnage en plan d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental ». *Les prescriptions pour les opérations d'échantillonnage des sédiments seront complétées courant 2011, suite aux travaux réalisés par AQUAREF.*
 - « Fiche Terrain Echantillonnage plan d'eau »
- Une trame spécifique fiche terrain échantillonnage plan d'eau sera élaborée courant 2011 à partir des retours d'expériences de l'essai intercomparaison plan d'eau.*

- des prescriptions pour les opérations d'échantillonnage en **eau souterraine** référencées « Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques - Opérations d'échantillonnage en eau souterraine en milieu continental ».
 - « Fiche Terrain Echantillonnage eaux souterraines »
- des prescriptions techniques pour les opérations d'analyse physico-chimique pour tous types de milieux (cours d'eau, plan d'eau, eau souterraine) référencées « Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques - Opérations d'analyse physico-chimique d'eaux et de sédiments en milieu continental ».
 - Méthodologie : Blanc de filtration - Blanc de matériel d'échantillonnage
 - Performances analytiques qui font partie des *critères de sélection des offres*
 - Liste des documents à fournir avec l'offre
- Un module spécifique DOM concernant « Transport et acheminement des échantillons en provenance des DOM », à utiliser si besoin
- Des documents à destination des commanditaires, dont il est recommandé de prendre connaissance avant lancement du cahier des clauses techniques particulières :
 - Grille de lecture pour les opérations d'échantillonnage et d'analyse des eaux et des sédiments en milieu continental
 - Assurance Qualité liée à l'analyse : Définitions et Recommandations
 - Règlement de consultation : *ce règlement sera élaboré courant 2011 à partir des exigences intégrées dans le présent document et des travaux réalisés en 2008 avec l'Agence de l'Eau Seine Normandie*

Ce guide technique contient des notes, des annexes qui n'ont pas vocation à être transmises aux prestataires. Ces notes sont identifiées en rouge et les documents clairement stipulés « à destination des commanditaires ».

Le schéma ci-dessous présente l'interaction entre les documents élaborés par AQUAREF, précise leurs dénominations et l'usage auquel ils sont destinés.

Guide des prescriptions techniques pour la surveillance physico-chimique des milieux aquatiques

Échantillonnage et Analyse des Eaux et des Sédiments en Milieu Continental

Opérations d'Échantillonnage

Manuel d'utilisation du Guide

Opérations d'Analyses

Eau de Surface

Cours d'Eau

- Opérations d'échantillonnage en cours d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental
- Fiche Terrain Echantillonnage cours d'eau

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

Opérations d'échantillonnage et de prétraitement des sédiments en milieu continental

Plan d'Eau

- Opérations d'échantillonnage en plan d'eau (eaux et sédiments) en milieu continental
- Fiche Terrain Echantillonnage plan d'eau

Eau Souterraine

- Opérations d'échantillonnage en eau souterraine en milieu continental
- Fiche Terrain Echantillonnage eau souterraine

Spécificités Départements Outre

MODULE SPECIFIQUE DOM
Transport et acheminement des échantillons en provenance des DOM

- ◆ Méthodologie : Blanc de système de filtration - Blanc de matériel d'échantillonnage »
 - ◆ Liste des documents techniques à fournir avec l'offre (*exemple*)
- ◆ Aide technique Assurance Qualité liée à l'analyse Définitions et Recommandations

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

**Opérations d'échantillonnage
en cours d'eau (eaux et sédiments)
en milieu continental**

Version 2011

TABLE DES MATIÈRES

DEFINITIONS	3
PREAMBULE.....	5
1 Prescriptions pour l'échantillonnage dans les cours d'eau	5
2 Personnel.....	6
3 Démarche Qualité et traçabilité	6
4 Préparation de la campagne.....	7
4.1 Demandes de prestations.....	7
4.2 Station de mesure	8
4.3 Organisation des campagnes.....	9
4.4 Flaconnage.....	9
4.5 Etiquetage des flacons.....	10
4.6 Matériel d'échantillonnage	10
5 Mesures physico-chimiques et hydrologiques de terrain	13
5.1 Mesures à réaliser	13
5.2 Appareillage.....	15
6 Opérations d'échantillonnage d'eau	16
6.1 Priorités de protocole d'échantillonnage.....	16
6.2 Échantillonnage composite	18
6.3 Conditionnement des échantillons d'eau	18
7 Opérations d'échantillonnage de sédiment	20
7.1 Échantillonnage de sédiment	20
7.2 Conditionnement de l'échantillon de sédiment.....	20
8 Traçabilité documentaire des opérations d'échantillonnage.....	20
9 Conservation et transport de l'échantillon	21
10 Compte- rendus des campagnes d'échantillonnage	22
11 Restitution	23
12 Hygiène et sécurité.....	23
13 Liste des annexes.....	24
14 Autres documents	24

DEFINITIONS

Les concepts et les définitions décrites ci-après sont issus des normes définies par le SANDRE relatives aux différentes thématiques abordées dans le cadre d'un suivi qualitatif des milieux naturels et de référentiels tels que directives, etc. Certaines définitions sont reprises et complétées dans les prescriptions techniques.

Blanc de filtration : Échantillon de contrôle destiné à vérifier l'absence de contamination liée à l'ensemble de l'opération de filtration.

Blanc solvants / matériel : Consiste en la vérification de l'absence de contamination au niveau de chacun des éléments constitutifs de la méthode globale : instruments et matériels de filtration, solvants d'extraction, instruments et matériels d'extraction, solvants de purification, solvants de conservation, instruments et matériels de purification ; instruments et matériels de reconcentration ; ambiances/environnement. C'est leur mise en œuvre rigoureuse qui permettra l'identification des sources de contamination et/ou interférences et leur maîtrise. Renouvelés dans le temps, ils permettent de s'assurer de la non dérive des conditions optimales de la méthode.

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

Campagne de mesure : Ensemble de prestations d'analyses réalisées dans le cadre d'un même réseau pour une période bien définie. Une commande de prestations peut regrouper une ou plusieurs campagne(s) de mesure. Une campagne de mesure regroupe une ou plusieurs tournée(s).

Commanditaire : Organisme public (Agences de l'eau, DIREN, DREAL) qui, par le biais d'un appel d'offre, sélectionne un titulaire à qui il attribue un marché. C'est l'émetteur de la demande.

Echantillon : Résultat d'un échantillonnage réalisé ou commandé par un commanditaire.

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

Paramètre : Grandeur ou substance mesurée. Chaque paramètre est codé de façon unique par le SANDRE.

Point d'échantillonnage (eau de surface continentale) : Point de connexion physique entre un dispositif de captage d'eau et une seule et unique entité hydrographique (cours d'eau, plan d'eau,...). Au sein d'une station de mesure, lieu exact où est réalisé l'échantillonnage d'un support donné.

Prestataire (d'échantillonnage et/ou des analyses et/ou du transport) : Organisme sélectionné par le titulaire, qui sera chargé de réaliser une partie des prestations du marché demandé par le commanditaire.

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

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

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

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

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

PRÉAMBULE

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

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

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

Le titulaire devra s'appuyer sur les normes et / ou les guides en vigueur.

Le titulaire devra disposer de procédures écrites décrivant l'ensemble des activités présentées dans ce document et prendre connaissance des exigences en matière de démarche qualité (§ 3 : Démarche Qualité et Traçabilité).

Le titulaire devra respecter les réglementations en vigueur en matière d'hygiène et de sécurité (§ 12 : Hygiène et sécurité).

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

1 Prescriptions pour l'échantillonnage dans les cours d'eau

La bonne pratique de l'échantillonnage conditionne en très grande partie la fiabilité, la comparabilité des données de mesure et donc l'interprétation que l'on pourra en faire. Le titulaire prendra toutes les dispositions pour :

- assurer la représentativité et l'intégrité des échantillons réalisés depuis l'échantillonnage du milieu jusqu'au(x) laboratoire(s) d'analyses ;
- éviter la contamination du milieu lors de l'échantillonnage (bottes souillées, espèces invasives, etc.) en s'équipant de protections individuelles propres et en utilisant du matériel nettoyé (§ 4.6 : Matériel d'échantillonnage).

Le titulaire veillera également à assurer une bonne coordination entre les opérations d'échantillonnage et les analyses de laboratoire. Cette coordination est particulièrement importante pour les étapes suivantes : respect des délais échantillonnage-analyse, respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation, transport, ...

Le prestataire d'échantillonnage devra s'appuyer sur les normes ou les guides en vigueur pour les opérations d'échantillonnage, ce qui implique à ce jour le respect de :

- 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 » (juin 2004),

- la norme NF EN ISO 5667-15 « Qualité de l'eau – Échantillonnage - Partie 15 : Lignes directrices pour la conservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments » (octobre 2009),
- le guide FD T 90-523-1 « Qualité de l'Eau – Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement – Prélèvement d'eau naturelle » (février 2008),
- le guide « Le prélèvement d'échantillons en rivière – Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques » Agence de l'eau Loire Bretagne (novembre 2006)¹,
- le guide ISO 5667-12 « Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 12 : guide général pour l'échantillonnage des sédiments » (décembre 1995).

2 Personnel

Le titulaire s'engage à remplir sa mission à l'aide d'un personnel qualifié, tant en ce qui concerne l'échantillonnage lui-même que les mesures sur site. Les prescriptions techniques devront être lues et signées par chaque personnel participant aux opérations d'échantillonnage.

Le titulaire fournira au commanditaire :

- **à la remise de son offre** : le nombre d'unités d'œuvre consacrées au marché ainsi que les éléments attestant de la compétence des opérateurs.
- **avant chaque campagne de mesure** : la liste détaillée du personnel impliqué dans la campagne et les éléments attestant de la compétence de ce personnel.

Pour des raisons de sécurité et de qualité des opérations, il est imposé au titulaire que chaque opération de terrain soit assurée par une équipe composée *a minima* de 2 personnes.

3 Démarche Qualité et traçabilité

Le titulaire précisera dans son offre les éléments de démarche qualité spécifiques aux opérations d'échantillonnage.

Le prestataire devra établir et disposer de procédures écrites détaillant l'organisation d'une campagne d'échantillonnage, le suivi métrologique des appareillages de terrain, les méthodes d'échantillonnage, les moyens mis en œuvre pour s'assurer de l'absence de contamination du matériel utilisé, le conditionnement et l'acheminement des échantillons jusqu'au laboratoire d'analyses. Toutes les procédures relatives à l'échantillonnage devront être accessibles au préleveur sur le terrain.

Les principales procédures devront être jointes à l'offre.

¹ accessible sous http://www.eau-loire-bretagne.fr/espace_documentaire/documents_en_ligne/guides_milieux_aquatiques/Guide_prelevement.pdf

La traçabilité documentaire des opérations d'échantillonnage devra être assurée à toutes les étapes de préparation de la campagne jusqu'à la restitution des données. En outre, le titulaire s'engage, à faire valider par le commanditaire la « fiche de terrain » qu'il met en place pour la réalisation des échantillonnages et le recueil des mesures et observations de terrain. Cette fiche devra inclure *a minima* les éléments de traçabilité cités dans le présent cahier des charges. Un exemple de fiche est donné en annexe « Fiche terrain échantillonnage cours d'eau ».

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

Le prestataire d'échantillonnage s'engagera à participer à toute intercomparaison organisée par le commanditaire dans le cadre de cette opération et/ou à un essai interlaboratoires spécifique organisé par un tiers sur un paramètre problématique.

Des contrôles pourront éventuellement être réalisés par le commanditaire ou par un organisme indépendant dûment mandaté par le commanditaire. Le prestataire en sera informé par courrier, le cas échéant. Ce contrôle portera sur la conformité des présentes prescriptions techniques et à l'offre du titulaire. Au terme de cette opération, une réunion d'échanges entre tous les acteurs permettra d'améliorer les différents dispositifs mis en place (protocoles d'échantillonnage, matériels, transport d'échantillons, transmission des données, plan d'assurance qualité PAQ, ...).

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

4 Préparation de la campagne

4.1 Demandes de prestations

Les demandes de prestations d'échantillonnage au format EDILABO précisant les stations à prélever et les périodes prévisionnelles d'échantillonnage, ainsi que les fiches signalétiques des stations (localisation précise, propriétaire, conditions d'accès, contact éventuel, contraintes particulières, ...) seront fournies par le commanditaire au titulaire avant l'engagement des prestations.

Les opérations d'échantillonnage seront regroupées en campagnes.

Au cours de l'élaboration du planning prévisionnel, le prestataire d'échantillonnage veillera notamment à conserver une cohérence d'ensemble dans ses campagnes.

- En programmant autant que possible l'échantillonnage d'une rivière et de ses affluents au cours d'une même campagne,
- En organisant autant que possible le sens des campagnes de l'amont vers l'aval de la rivière principale.

Pour des échantillonnages effectués en aval d'un ouvrage hydroélectrique, le titulaire devra informer le gestionnaire de l'ouvrage de sa présence sur le milieu, afin de garantir la sécurité de son personnel.

4.2 Station de mesure

L'emplacement des stations de mesure a été déterminé par le commanditaire à partir entre autres de considérations liées à l'objectif du programme de mesure. C'est pourquoi, il est impératif que les prestataires d'échantillonnage opèrent au point exact préalablement défini. Cette localisation sera notamment précisée par le commanditaire en utilisant les coordonnées XY² (Lambert 93) au travers de la fiche signalétique station. Les préleveurs devront donc prendre toutes les dispositions pour s'assurer :

- au préalable de la cohérence des coordonnées et de la faisabilité des opérations demandées,
- que l'échantillonnage est réalisé au bon endroit (utilisation d'un GPS, exploitation des photos mises à disposition, lecture rigoureuse des observations inscrites sur les fiches signalétiques...).

Le préleveur relèvera les coordonnées de son point d'échantillonnage dans la projection Lambert 93. Il reportera ces coordonnées dans le « compte-rendu de réalisation de tournée d'échantillonnage » et dans la fiche terrain. Ces coordonnées seront fournies par le titulaire avec les résultats de mesures *in situ*. Il est impératif de renseigner cette fiche **avant** de procéder à la prise d'échantillon.

L'échantillonnage sera réalisé systématiquement sur la même station, au point défini par les coordonnées indiquées dans le marché. En cas d'impossibilité, le préleveur devra le préciser.

- **Cas d'impossibilité de prélever**

- Dans le cas d'un cours d'eau à sec ou d'un écoulement nul, le préleveur note la date et l'heure de son passage, la valeur de zéro pour le débit, renseigne les paramètres environnementaux pertinents (température de l'air, conditions météorologiques). Dans le cas d'un écoulement nul, aucun échantillon n'est prélevé en eau stagnante. Les mentions « à sec » ou « pas d'écoulement » sont renseignées sur le compte-rendu de tournée d'échantillonnage.
- Dans les autres cas où un échantillonnage ne pourrait pas être effectué pour des raisons indépendantes de la volonté du prestataire des opérations d'échantillonnage, celui-ci contacte le commanditaire (voir plan d'assurance qualité PAQ) pour exposer le problème et recevoir éventuellement de nouvelles instructions pour l'échantillonnage. S'il n'y parvient pas, il note la date et l'heure de son passage, renseigne les paramètres environnementaux pertinents et les raisons de l'impossibilité de prélever dans le compte rendu de tournée d'échantillonnage.

- **Cas de la modification d'un point d'échantillonnage**

Face à une situation d'impossibilité d'échantillonnage aux coordonnées indiquées (crue, étiage, gel, délocalisation des supports, présence d'une embarcation en amont ou en aval,...) ou d'éventuelles perturbations (rejet intermittent, abreuvoir), le lieu de l'échantillonnage pourra être exceptionnellement modifié de façon à obtenir des résultats fiables dans les conditions représentatives de la situation de la station. Le préleveur devra informer le commanditaire pour exposer le problème et recevoir de

² Coordonnée X de la localisation de l'échantillonnage et Coordonnée Y de la localisation de l'échantillonnage - dictionnaire de donnée SANDRE Echanges LABORATOIRES-COMMANDITAIRES

nouvelles instructions pour l'échantillonnage. S'il n'y parvient pas, il décidera de la modification la plus satisfaisante.

Toute modification, même mineure du point d'échantillonnage devra être mentionnée dans le compte-rendu de tournée d'échantillonnage. L'emplacement du nouveau point d'échantillonnage (coordonnées) et la méthode d'échantillonnage seront décrits et justifiés dans la fiche terrain échantillonnage cours d'eau. Un schéma des lieux sera alors à réaliser. Il devra permettre de localiser avec précision le site exact d'échantillonnage.

Dans tous les cas, les choix (de ne pas prélever ou de déplacer temporairement le point d'échantillonnage) devront être expliqués et justifiés dans la fiche terrain et dans le « Compte-rendu de réalisation de tournée d'échantillonnage ».

Le préleveur devra informer le commanditaire par écrit sous un délai maximum de deux jours.

Le commanditaire informera, par écrit, le préleveur des suites données (nouvel essai planifié, ...) et en cas de besoin en informera le prestataire d'analyses (nouveaux flacons...).

4.3 Organisation des campagnes

Le titulaire est en charge de l'organisation des tournées et des campagnes d'échantillonnage en concertation et en accord avec le commanditaire. Il veillera notamment à conserver une cohérence d'ensemble dans ses campagnes (notamment localisation, etc.).

Le titulaire mettra à disposition du commanditaire, au travers d'un agenda partagé sur internet ou bien sous forme d'un tableur, un planning prévisionnel détaillé du programme d'échantillonnage (semaine de la tournée, localisation des stations, nombre de points d'échantillonnage/jour/hebdomadaire, type de matrice à prélever, temps de trajet entre les points d'échantillonnage/jour) conforme aux demandes EDILABO du commanditaire. Il devra être validé avec le commanditaire.

Sauf raison majeure, ce planning prévisionnel devra être respecté afin de conserver une même fréquence d'échantillonnage sur toute la période considérée.

Les campagnes seront établies suivant les demandes au format EDILABO du commanditaire et organisées par masse d'eau.

Il s'engagera à prélever exclusivement aux endroits indiqués, entre le lever et le coucher du soleil.

Le titulaire veillera également en accord avec le commanditaire à définir un ordre de passage au cours de la campagne en fonction de la nature des eaux en allant de sites peu impactés vers des sites plus impactés, ceci afin de limiter les risques de contamination du matériel d'échantillonnage.

Les préleveurs, sur le terrain, devront disposer de moyen de communication leur permettant de joindre le commanditaire en cas de problème lors d'un échantillonnage.

4.4 Flaconnage

Les éléments de dialogue et de définition des responsabilités réciproques entre le prestataire des opérations d'échantillonnage et le laboratoire d'analyses devront être clairement définis dans l'offre.

Les flacons, les réactifs, le matériel nécessaires au conditionnement et les systèmes de filtration sur site (seringues, filtres, autres) devront être mis à la disposition des préleveurs par le laboratoire d'analyses *a minima* 3 semaines avant la date d'échantillonnage.

Le laboratoire d'analyses devra privilégier des flacons à large ouverture et avoir vérifié l'absence de polluant dans le contenant mis en œuvre par un blanc de flaconnage (par exemple selon NF X06-021 : Application de la statistique – Principes du contrôle statistiques de lots - *octobre 1991*). Les flacons envoyés devront être clairement identifiés (§ 4.5: Etiquetage des flacons).

Des consignes spécifiques au maniement, au remplissage, au conditionnement, au transport et à l'identification des flacons devront également être fournies par le laboratoire d'analyses afin de faciliter l'utilisation des flacons. Les flacons contenant un agent de conservation devront être clairement identifiés (cette pratique est à proscrire pour les métaux et le mercure).

Le prestataire d'échantillonnage devra s'assurer, à réception des flacons, de leur conformité en nombre, en type, de leur intégrité (propreté visuelle, fêlures, etc.), de leur identification (§ 4.5 : Etiquetage des flacons). Pour cela, il établira une fiche de réception qu'il transmettra au laboratoire d'analyses. Cette fiche de réception devra être renseignée en particulier avec les points listés ci-dessus. En cas de défaut, le prestataire d'échantillonnage avertira rapidement le laboratoire d'analyses et éventuellement le commanditaire. Il précisera la nature des anomalies constatées par le biais de la fiche de réception afin que celui-ci envoie le complément dans les meilleurs délais.

Le laboratoire est responsable des consignes de conditionnement des échantillons sur site et notamment des éventuelles consignes de rinçage des flacons.

4.5 Etiquetage des flacons

L'étiquetage sera réalisé par le laboratoire d'analyses à l'aide d'une étiquette stable et ineffaçable sur laquelle sont portées les données écrites permettant d'identifier facilement le contenant ainsi que les analyses à réaliser.

Les informations devant figurer sur chaque flacon fourni au prestataire d'échantillonnage sont au minimum les suivantes :

- Identification de la station et du site
- Nom de l'organisme préleveur
- Support
- Paramètres ou familles des paramètres
- Le cas échéant, présence et nature de l'agent de conservation

L'ensemble des informations identifiant l'échantillon, devra être identique à celui porté dans le fichier comportant les résultats des analyses saisis par le laboratoire d'analyses.

Pour les informations complémentaires à renseigner sur le terrain, en particulier **date et heure d'échantillonnage**, les feutres et les marqueurs contenant des solvants sont à proscrire afin d'éviter une contamination de l'échantillon.

4.6 Matériel d'échantillonnage

Le préleveur devra disposer du matériel lui permettant de réaliser les prestations en toute circonstance.

Le choix de l'outil d'échantillonnage dépend de plusieurs contraintes : protocole d'échantillonnage prévu, accessibilité du site, familles de paramètres, et devra être choisi comme décrit au paragraphe 6.1: Priorité de protocole d'échantillonnage.

Le matériel d'échantillonnage utilisé devra garantir l'absence d'interférence physico-chimique avec les paramètres à mesurer. La nature des matériaux du matériel d'échantillonnage sera notamment choisie en fonction de sa compatibilité avec les paramètres recherchés.

Avant chaque tournée, le matériel d'échantillonnage devra être préparé et conditionné selon le protocole de nettoyage défini.

Afin d'éviter la contamination d'un échantillon par les éventuels polluants d'un échantillonnage antérieur (contamination croisée), le matériel d'échantillonnage devra être rincé entre deux stations de mesure avec l'eau de la station. Ce nettoyage sera décrit dans l'offre. Il concerne tous les éléments ayant pu être en contact avec l'eau prélevée comme les outils d'échantillonnage des échantillons à analyser (y compris flacons intermédiaires). Il peut être réalisé par tout procédé pertinent dont l'efficacité aura été préalablement démontrée et présentée au commanditaire.

Un blanc de matériel d'échantillonnage pour les eaux est fortement conseillé (fréquence et type de paramètres à déterminer par le prestataire). Il pourra être réalisé sur le terrain ou au laboratoire avec de l'eau exempte de contaminants selon le document Méthodologie « Blanc de filtration – Blanc de matériel d'échantillonnage ».

Dans le cas où un blanc de matériel d'échantillonnage n'est pas réalisé systématiquement, le commanditaire, suite à une suspicion de contamination pour un ou plusieurs paramètres, pourra imposer au titulaire de réaliser un blanc de matériel d'échantillonnage sur ces paramètres lors de la campagne suivante.

Pour les métaux, si la filtration à 0,45 µm est réalisée sur site, un blanc de filtre devra également être réalisé. Une méthodologie est proposée dans le document « Méthodologie blanc de filtration – blanc de matériel d'échantillonnage ». Il est exigé de réaliser régulièrement des blancs de filtration pour les métaux au cours des opérations d'échantillonnage (si filtration réalisée sur site). La fréquence sera définie dans l'offre du prestataire.

Il est fortement recommandé durant l'ensemble des opérations d'échantillonnage de limiter les matériels intermédiaires afin de diminuer les contaminations. Par exemple, l'emploi d'un seau avec un bec verseur réduira considérablement les risques de contaminations en évitant d'utiliser un matériel intermédiaire. En cas d'utilisation de matériel intermédiaire il est impératif que ce matériel soit rincé avec l'eau à analyser avant tout échantillonnage.

Dans le cas des petits cours d'eau, on privilégiera un échantillonnage directement dans le cours d'eau à l'aide du flacon fourni par le prestataire des analyses.

4.6.1 Matériaux destinés à l'échantillonnage d'eau

Les matériaux sont choisis en fonction des paramètres à mesurer.

L'emploi de matériaux plastiques pigmentés (plastique coloré, bouchon coloré sans capsule) et /ou en PVC (polychlorure de vinyle) est interdit. Ce type de matériel est reconnu comme pouvant relarguer des métaux (zinc, cadmium etc.) et des composés organiques.

L'emploi de matériaux plastiques de type polyéthylène téréphtalate (PET) est également interdit, ce type de plastique est reconnu comme pouvant relarguer des phtalates.

Le prestataire d'échantillonnage doit sélectionner le matériel d'échantillonnage en respectant les consignes ci-dessus et la norme NF EN ISO 5667-3.

Les matériaux recommandés pour le matériel d'échantillonnage (seau, flacon, récipient pour canne ou autre système d'échantillonnage) sont présentés dans le Tableau 1.

D'autres matériaux pourront être choisis sous réserve d'avoir démontré leur adéquation.

Tableau 1 : Caractéristiques du matériel d'échantillonnage en fonction des paramètres

Paramètres	Matériel d'échantillonnage Organe en contact avec le milieu (intermédiaire)
Micropolluants organiques (<i>hormis DEHP, glyphosate et AMPA</i>)	Système en inox ou en verre. Rinçage obligatoire à 3 reprises du matériel d'échantillonnage avec l'eau du lieu d'échantillonnage
DEHP³	Système en inox ou en verre. Rinçage obligatoire à 5 reprises du matériel d'échantillonnage avec l'eau du lieu d'échantillonnage
Glyphosate / AMPA	Système en inox ou matériaux plastiques (PP, PE) Rinçage obligatoire à 3 reprises du matériel d'échantillonnage avec l'eau du lieu d'échantillonnage
Métaux (<i>hormis mercure</i>)	Matériaux plastiques (PEBD, PEHD, PP) ou téflon (PTFE, FEP, PFA) Rinçage obligatoire à 3 reprises du matériel d'échantillonnage avec l'eau du lieu d'échantillonnage
Mercure	Verre borosilicaté ou téflon (PTFE, FEP, PFA) Rinçage obligatoire à 3 reprises du matériel d'échantillonnage avec l'eau du lieu d'échantillonnage

Légende :

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

4.6.2 Flaconnage destiné à l'échantillonnage d'eau

Le choix des contenants mis en œuvre sont de la responsabilité du laboratoire en charge des analyses. Ces flaconnages devront respecter les méthodes officielles en vigueur, spécifiques aux paramètres à analyser et/ou à la norme NF EN ISO 5667-3⁴. Les biais constatés lors de l'essai sur site « Essai national sur site du 26 juin 2007⁵ » repris dans la note DRC-08-95687-09117B⁶ ont conduit aux exigences suivantes (Tableau 2) :

³ Fiche DEHP_version_site_3_04_09.xls accessible sous <http://www.aquaref.fr/di-2-ethylhexyl-phtalate-dehp>

⁴ La norme NF EN ISO 5667-3 : 2004 est un guide de Bonne Pratique. Quand des différences existent entre la norme NF EN ISO 5667-3 et la norme analytique spécifique à la substance, les prescriptions de la norme analytique qui prévalent toujours.

⁵ Impact des opérations de échantillonnages sur la variabilité des résultats d'analyse – Essai national sur site du 26 juin 2007 : DRC-07-86076-16167B

⁶ Comparabilité des pratiques d'échantillonnages - Exercice d'intercomparaison sur les opérations d'échantillonnages ponctuels DRC-08-95687-09117B accessible sur le site <http://www.aquaref.fr/>

Tableau 2 : Exigences en termes de flaconnage pour la matrice eau

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

Légende :

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

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

4.6.3 Matériaux destinés à l'échantillonnage de sédiments

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

4.6.4 Flaconnage destiné à l'échantillonnage de sédiment

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

5 Mesures physico-chimiques et hydrologiques de terrain

5.1 Mesures à réaliser

Les paramètres *in situ* seront mesurés **prioritairement dans le cours eau** et à défaut dans un récipient et après stabilisation de la valeur. Les paramètres *in situ* à mesurer obligatoirement dans le cours d'eau sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres *in situ* à mesurer dans un cours d'eau

Paramètre	Code Sandre Paramètre	Unité	Code Sandre Unité
Température de l'eau	1301	°C	27
Concentration en O ₂ dissous	1311	Mg(O ₂)/L	175
Taux saturation en O ₂ dissous	1312	%	243
Conductivité à 25°C	1303	µS/cm	147
pH	1302	Unité pH	264
Mesure de débit*	1420	m ³ /s	117
Mesure limnimétrique**	1429	mètres	111

*Le cas échéant une mesure de débit pourra être demandée. Les conditions techniques de sa réalisation seront définies par le commanditaire au moment de l'appel d'offre.

**La lecture de l'échelle limnimétrique devra être enregistrée si l'échelle est présente sur la station. La position de l'échelle sera indiquée au titulaire. Dans la plupart des cas, elle se trouve au droit du point d'échantillonnage. Il arrive cependant qu'elle en soit distante de plusieurs dizaines de mètres.

Les résultats des paramètres *in situ* devront être déterminés pour chaque opération d'échantillonnage et consignés sur la fiche terrain. Il est impératif de renseigner cette fiche **avant** de procéder à la prise d'échantillon.

Les mesures *in situ*, ainsi que les paramètres environnementaux seront rendus au commanditaire au format EDILABO.

Les précautions à prendre pour réaliser les mesures *in situ* sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Précautions à prendre lors des mesures in situ dans le cours d'eau

Paramètres	Recommandations
Oxygène dissous Saturation en oxygène	En cours de journée, il est possible d'enregistrer des valeurs passant de 1 mg/l à plus de 20 mg/l (par exemple eutrophisation du milieu). Sachant que, dans des conditions normales de température et de pression (20°C, 760 mm de Hg), la concentration moyenne en oxygène dans l'eau est de 8,8 mg/l, cette concentration augmente avec la pression, et diminue avec la température. Le préleveur s'interrogera sur des concentrations inférieures à 6 mg/l et supérieures à 10 mg/l ou sur des saturations en oxygène en dehors des bornes 60% - 120%. Une sonde de rechange permettra de confirmer ou d'infirmer le résultat.
Conductivité	La conductivité traduit la minéralisation de l'eau. Selon la nature du sol, les valeurs rencontrées varient de 50 µS/cm à 50 000 µS/cm. Sans influence maritime, le préleveur s'interrogera sur des valeurs supérieures à 1000 µS/cm (sauf si l'historique confirme des apports en sels ou rejets concentrés). Une sonde de rechange permettra de confirmer ou d'infirmer ce résultat.
Température de l'eau	Utilisation d'un thermomètre raccordé aux étalons nationaux (mesure permettant d'interpréter certains paramètres <i>in situ</i>).
Température de l'air	Mesure réalisée à l'extérieur, à l'endroit du lieu d'échantillonnage ou à proximité Protéger le thermomètre de la lumière directe du soleil et du vent.
pH	Privilégier l'utilisation de solutions étalons commerciales à usage unique conditionnées dans des blisters pour pouvoir étalonner les sondes sur le terrain. Les solutions étalon (raccordées aux étalons nationaux) devront encadrer le pH de l'échantillon. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 5,5 et 9,0 (qui peuvent cependant être plausibles), il sera nécessaire de s'interroger sur les conditions qui pourraient engendrer de telles valeurs. Une sonde de rechange pourra confirmer ou infirmer ce résultat.
Mesure limnimétrique	Le préleveur sera tenu d'en faire la lecture et d'en noter le résultat sur la fiche terrain échantillonnage cours d'eau. Si l'échelle est peu lisible (recouvrement par végétation ou autre), le préleveur devra la dégager pour effectuer la lecture. Tout problème de lecture (salissures, échelle hors d'eau, ...) devra être signalé dans la fiche terrain échantillonnage cours d'eau. La localisation de cette mesure devra être notée, si ses coordonnées sont différentes des coordonnées de la station.

5.2 Appareillage

Le titulaire devra disposer de procédures de vérification et d'étalonnage pour l'ensemble des appareillages de terrain. Ces procédures devront être accessibles aux préleveurs sur le terrain.

Les instruments de mesure pour les contrôles *in situ* devront être raccordés aux étalons nationaux:

- Température de l'eau : le raccordement aux étalons nationaux devra être assuré par la détention d'un thermomètre ou sonde étalonnée par un organisme accrédité « COFRAC étalonnage », et l'existence d'une procédure de raccordement des instruments de mesure de la température à cet étalon.
- pH et conductivité : le raccordement devra être démontré :
 - par l'existence d'une procédure de traçabilité du mesurage des instruments de mesure du pH et de la conductivité aux solutions étalon raccordées et,

- par la mise à disposition de solutions étalons pH et conductivité comportant un certificat d'étalonnage (solutions étalons en sachet à usage unique) aux préleveurs sur le terrain.

Les instruments de mesure devront être étalonnés *a minima* une fois par semaine et vérifiés *a minima* en début et en fin de journée d'échantillonnage. L'ensemble de ces contrôles devra être enregistré. Ces vérifications permettront de maîtriser une dérive éventuelle des appareils au cours du temps.

Le préleveur devra prévoir des sondes de rechange en nombre suffisant en cas d'incident de fonctionnement ou de casse. Elles devront être conditionnées et étalonnées avant utilisation.

Les résultats de ces opérations (contrôle métrologique des appareils de terrain, gestion des solutions d'étalonnage) devront être enregistrés, conservés et tenus à disposition du commanditaire.

6 Opérations d'échantillonnage d'eau

Le site d'échantillonnage dépend de l'hydrologie.

Il est recommandé de :

- S'assurer qu'il y a bien un écoulement normal :
 - Sur certains cours d'eau, en cas de fort étiage, il ne peut persister que quelques flaques sans réel écoulement. Il sera alors demandé de ne pas procéder à l'échantillonnage, et de remplir la fiche terrain échantillonnage cours d'eau avec la mention « à sec » ou « pas d'écoulement ».
 - En cas de rivière en forte crue, si le cours d'eau sort de son lit, il sera demandé de ne pas procéder à l'échantillonnage, et de remplir la fiche terrain échantillonnage cours d'eau avec la mention « Crue débordante : débordement du lit mineur ».
- Pour des raisons de sécurité :
 - les préleveurs doivent être équipés d'Équipement de Protection Individuelle (EPI) comme des gants « nitrile ». Les risques de contamination des échantillons seront également réduits.
 - chaque opération de terrain doit être assurée par une équipe composée *a minima* de 2 personnes. Cette disposition permettra également d'assurer une bonne qualité des opérations et d'optimiser la répartition des tâches.

6.1 Priorités de protocole d'échantillonnage

Le préleveur devra privilégier par ordre de priorité les protocoles d'échantillonnage suivants :

- A pied dans le chenal d'écoulement principal du cours d'eau
- En cas d'impossibilité, d'un pont.
- En dernier recours, de la berge avec une canne d'échantillonnage.

✓ A pied dans le chenal d'écoulement principal du cours d'eau :

L'échantillonnage devra être réalisé dans le chenal d'écoulement principal, dans la veine d'eau principale, de préférence loin des berges et des obstacles présents dans le lit, **en se positionnant dans la veine principale du cours d'eau, face au courant** (contre courant).

Dans ce cas, l'échantillonnage est réalisé directement dans le cours d'eau à l'aide des flacons fournis par le prestataire des analyses (sauf si ceux-ci contiennent des agents de conservation). C'est-à-dire qu'aucun matériel intermédiaire (seau par exemple) n'est utilisé.

En pénétrant dans le cours d'eau, le préleveur veillera à éviter de perturber la zone d'échantillonnage (remise en suspension de sédiments). De même, durant l'étape de rinçage des flacons fournis par le laboratoire d'analyses, il veillera à rejeter les eaux de rinçage loin de la zone d'échantillonnage (c'est-à-dire en aval de la zone d'échantillonnage).

Une équipe *a minima* de 2 personnes permettra d'optimiser la répartition des tâches incombées par l'échantillonnage direct.

Il faut dans tous les cas éviter de prélever les eaux de surface et de remettre en suspension les dépôts du fond. Il est donc fortement conseillé de prélever à 30 cm sous la surface ou à mi-hauteur.

Si présence de corps flottants ou d'hydrocarbures à la surface, l'échantillonnage direct par flacon est à proscrire. Le préleveur devra utiliser une bouteille d'échantillonnage horizontale ou verticale avec messageur.

✓ A partir d'un pont :

Les échantillonnages s'effectueront à partir du pont. Le préleveur veillera à sécuriser la zone d'échantillonnage en mettant en place des panneaux de signalisation. Selon, la configuration du pont et les éventuels obstacles présents (présence de tuyaux de canalisations), l'échantillonnage pourra être réalisé soit en amont ou en aval. Il devra être réalisé **dans la veine principale du cours d'eau** hors des zones de turbulences créées par les piles du pont.

Tableau 5 : Avantages et inconvénients des prélèvements en amont ou aval d'un pont
(Source : FD T 90-523-1)

Prélèvement d'un pont	À l'Aval du pont	À l'Amont du pont
Sécurité du prélèvement	Difficulté à voir l'arrivée des bateaux ou des corps flottants pour les éviter. Jeter un coup d'œil à l'amont avant de prélever	Observation facile des bateaux ou des corps flottants qui vont passer sous le pont pour les éviter
Visibilité du matériel	Bien visible car le matériel est entraîné vers l'aval par le courant	Moins visible car le matériel est entraîné sous le pont par le courant
Homogénéité de la masse d'eau	Médiocre car turbulences dues aux piles du pont qui peuvent fausser les mesures <i>in situ</i>	Bonne car écoulement laminaire. Recommandé pour les mesures <i>in situ</i> .
Chutes dans l'eau de particules liées aux vibrations du pont	Risque possible	Risque minime
Chutes dans l'eau de particules liées au frottement de la chaîne sur le parapet	Le matériel est entraîné vers l'aval donc peu de risques	La chaîne appuie au maximum sur le parapet

Durant l'étape de rinçage des flacons fournis par le laboratoire d'analyses et des matériels d'échantillonnage, le préleveur veillera à rejeter les eaux de rinçage :

- Si le prélèvement est réalisé en amont du pont, les eaux de rinçage devront être rejetées en aval du pont afin d'éviter de contaminer la zone d'échantillonnage.

- Si le prélèvement est réalisé en aval du pont, elles devront être rejetées en aval du pont et hors de la zone à échantillonner.

Dans tous les cas, le matériel d'échantillonnage (seau + corde) devra être protégé de toutes sources de contamination (corde posée sur le sol, matériel d'échantillonnage utilisé pour transporter les divers équipements...).

A l'aide d'un porte-bouteille lesté équipé du flacon fourni par le prestataire des analyses, le risque de contamination est, comme pour l'échantillonnage à pied, quasi nul par rapport à l'utilisation d'un seau et d'intermédiaires.

✓ De la berge :

En dernier recours, réaliser l'échantillonnage de la berge uniquement avec une canne d'échantillonnage, en évitant les effets de bord et en **positionnant le flacon dans la veine principale du cours d'eau, face au courant** (contre-courant). Une canne équipée du flacon fourni par le prestataire des analyses limite les risques de contamination.

Pour le reste, les recommandations sont les mêmes que pour les autres types d'échantillonnage.

6.2 Échantillonnage composite

Sur certains cours d'eau, la qualité de l'eau n'est pas obligatoirement homogène sur l'ensemble du profil transversal. Il conviendra donc d'opérer un échantillon composite, en mélangeant à volume égal un échantillonnage en rive gauche, un échantillonnage en rive droite, et un échantillonnage au centre du cours d'eau selon les méthodes d'échantillonnages présentées ci-dessus.

Il sera demandé de réaliser la caractérisation du lieu d'échantillonnage pour chaque point d'échantillonnage (limpidité, odeur, couleur, présence d'irisation, présence de mousses de détergents, présence de produits ligneux ou herbacés, présence de boues organiques, etc.) et de réaliser la mesure des paramètres *in situ* sur l'échantillon composite.

Le mélange s'effectuera dans un seau à bec verseur en matériau inerte. Le remplissage du flaconnage s'effectuera comme pour les autres types d'échantillonnage, sans utilisation de matériel intermédiaire.

La mention « échantillonnage composite » sera alors indiquée sur les fiches de terrain échantillonnage cours d'eau.

6.3 Conditionnement des échantillons d'eau

Cette étape ne concerne que les échantillons issus d'un échantillonnage à l'aide d'un matériel intermédiaire.

Le conditionnement des échantillons devra être réalisé loin de toute source de contamination (moteur du véhicule du préleveur arrêté, gaz échappement de voiture, cigarette, réseau routier, échappement d'un groupe électrogène, ou autre source de contamination potentielle...). Le port de gants « nitriles » est fortement recommandé pour les opérations de constitution des échantillons.

Le remplissage du flaconnage fourni par le laboratoire d'analyses se fera sans matériel intermédiaire. Dans le cas de l'utilisation d'un intermédiaire (seau), il est donc nécessaire que celui-ci soit muni d'un bec verseur. Afin d'éviter tout phénomène de décantation (en cas de présence importante de MES), le conditionnement de l'échantillon sera fait en réalisant un remplissage fractionné des flacons.

Le flacon devra être rempli avec précaution en évitant le barbotage et l'emprisonnement d'air à la fermeture. Se conformer aux recommandations du laboratoire.

Les échantillons seront placés dans les flacons fournis par le laboratoire d'analyses, clairement identifiés.

Un ordre de remplissage des flacons sera à respecter :

1. Remplissage des flacons destinés à la mesure des paramètres volatils - paramètres sensibles au dégazage et devant être analysés sous 24 heures ;
2. Remplissage des flacons pour lesquels une filtration sur le terrain est réalisée (métaux) ;
3. Remplissage des autres flacons dans un ordre aléatoire.

Cas des composés volatils : Des précautions particulières sont à mettre en œuvre afin d'éviter la perte par dégazage. L'homogénéisation du volume prélevé est à proscrire. Remplir lentement le flacon en évitant toute perturbation. Dans tous les cas, respecter les consignes fournies par le prestataire d'analyse.

Cas des métaux⁷ :

En cas d'analyse des métaux dissous, la filtration à 0,45 µm est obligatoire avant l'analyse de ces paramètres. Elle devra être réalisée de préférence sur site si le personnel a suivi une formation adéquate ou à défaut, au laboratoire d'analyses le lendemain de l'échantillonnage. Dans ce cas, le flacon devra être rempli à ras bord dès l'échantillonnage et jusqu'à la filtration.

Dans tous les cas, l'opération de filtration et de conditionnement devra être maîtrisée et ne pas apporter de contamination. Des contrôles qualité sont demandés afin de montrer l'absence de contamination liée à cette étape. Notamment en cas de filtration sur le terrain, la réalisation d'un « blanc de filtration » est exigée.

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

Si la filtration est réalisée sur le terrain, le filtrat obtenu devra être stabilisé à l'acide de qualité adaptée à la limite de quantification (LQ) visée. Une fois acidifiée, le transport de l'échantillon peut être réalisé à température ambiante.

La qualité de l'acide sera définie par le laboratoire d'analyses afin de sélectionner l'acide répondant aux exigences de la LQ visée.

Si la filtration n'est pas réalisée sur site, l'échantillon sera transporté en glacière à 5 ± 3°C et filtré dès réception au laboratoire, au plus tard le lendemain de l'échantillonnage

L'heure d'échantillonnage sera l'heure de mesure des paramètres physico chimiques de terrain.

NB : Les prescriptions peuvent être différentes pour les métaux et le mercure (par exemple pour le flaconnage § 4.6.2).

Cas des phtalates :

Les phtalates sont des composés particulièrement difficiles à analyser en raison des multiples sources de contamination liées à l'utilisation des matériaux en plastique de façon générale. Le préleveur veillera donc à limiter au maximum tout contact de l'échantillon avec des matériaux ou matériel pouvant contaminer l'échantillon. Le port de gants en plastique de type latex n'est donc pas recommandé pour l'échantillonnage de ces composés (préférer l'utilisation de gants nitriles). Il est

⁷ Les travaux prévus par AQUAREF en 2010 permettront de statuer courant 2011 sur l'endroit où devra être réalisée la filtration (sur site ou au laboratoire).

recommandé de terminer l'échantillonnage des phtalates afin de maximiser le volume d'eau ayant circulé dans le matériel d'échantillonnage.

Une discussion spécifique entre préleveur et le laboratoire d'analyse est demandée dès que cette famille de paramètres doit être échantillonnée. Les éléments de discussion devront être communiqués au commanditaire sur demande par le laboratoire d'analyse.

7 Opérations d'échantillonnage de sédiment

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

7.1 Échantillonnage de sédiment

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

7.2 Conditionnement de l'échantillon de sédiment

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

8 Traçabilité documentaire des opérations d'échantillonnage

L'ensemble des opérations de terrain sera consigné sur la fiche terrain échantillonnage cours d'eau. Un exemple de fiche d'échantillonnage pouvant être utilisé est présenté en annexe 1. D'autres informations demandées devront être intégrées dans la fiche terrain échantillonnage cours d'eau (limpidité, odeur, couleur, présence d'irisation, présence de mousses de détergents, présence de produits ligneux ou herbacés, présence de boues organiques etc.). L'ensemble des fiches d'échantillonnage sera remis au commanditaire à la fin de chaque campagne d'échantillonnage.

Les éléments suivants seront au minimum rapportés sur la fiche d'échantillonnage :

- Nom et code de la station
- Code de l'échantillonnage (si disponible)
- Nom du préleveur
- Date et heure de l'échantillonnage
- Support
- Matériel d'échantillonnage
- Protocole d'échantillonnage
- Conditions météorologiques
- Mesures environnementales spécifiques (exemple pour l'eau : pH, conductivité, O₂ dissous, limnimétrie et température)

- Toute observation et commentaire utile pour interpréter les futurs résultats d'analyse (source de contamination observée lors de l'échantillonnage, les raisons de changement de lieu, ou de non réalisation).

Afin de garantir la pérennité du lieu d'échantillonnage et d'assurer la représentativité des résultats, le préleveur devra également réaliser des photos du point d'échantillonnage dans son environnement ainsi que du lieu exact d'échantillonnage d'eau.

9 Conservation et transport de l'échantillon

Les responsabilités concernant le transport des échantillons entre la station de mesure et le laboratoire d'analyses devront être clairement établies avant le début de la campagne. Dans tous les cas, une concertation étroite entre les différents intervenants doit être menée.

Les consignes liées au flaconnage (nature, volume, remplissage, maniement), à l'étiquetage, au conditionnement (réactifs, consignes particulières de rinçage des flacons notamment, ...), aux conditions de transport **sont de la responsabilité du laboratoire en charge des analyses et seront fournis aux préleveurs au minimum 3 semaines avant le début de la campagne d'échantillonnage.**

Le laboratoire est notamment responsable des consignes de rinçage ou de non rinçage des flacons utilisés pour le conditionnement des échantillons. Uniquement en cas d'absence de consigne du laboratoire, il est demandé de rincer 3 fois les flacons avec l'eau du lieu d'échantillonnage.

Ces consignes devront être validées par le commanditaire avant le démarrage de la campagne, et à chaque fois que des modifications y seront introduites.

Dès conditionnement et pendant toute la durée de l'acheminement jusqu'au laboratoire d'analyses, les échantillons devront être placés à l'obscurité, dans une enceinte isotherme propre, et équipée d'un système permettant de caler les flacons afin d'éviter qu'ils ne se cassent.

L'enceinte devra avoir été réfrigérée à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ préalablement à l'introduction des échantillons et être équipée du matériel nécessaire pour maintenir la température de l'enceinte frigorifique à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$. La température interne de l'enceinte devra être contrôlée pendant toute la durée du transport. Plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre enregistreur... La méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence et sa performance devra être présentée dans l'offre. La température de l'enceinte sera contrôlée et enregistrée à l'arrivée au laboratoire et pourra être restituée sur demande au commanditaire.

Les fiches de terrain relatives aux opérations d'échantillonnage seront déposées dans chaque glacière sous pochette plastique étanche afin d'éviter la détérioration de celles-ci par l'humidité, ou saisies sous forme électronique et transférées le soir même au laboratoire d'analyses.

La prise en charge des échantillons par le laboratoire d'analyse, incluant les premières étapes analytiques (filtration, stabilisation, extraction,...) doit intervenir au plus tard le lendemain de l'opération d'échantillonnage. Une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si l'analyse de paramètres particulièrement sensibles (exemple composés organiques volatils) n'est pas demandée. Cette exigence impliquant fortement à la fois les préleveurs et le laboratoire, une concertation forte entre les deux parties devra être mise en place afin de respecter ce délai.

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

10 Compte- rendus des campagnes d'échantillonnage

Un compte-rendu de réalisation de tournée d'échantillonnage devra être faxé au commanditaire à l'issue de chaque tournée. Ce compte rendu devra être tenu à la disposition du commanditaire ou de tout organisme dûment mandaté par lui à tout moment et sur simple demande. Les originaux des compte-rendus de réalisation de tournée d'échantillonnage sont envoyés au commanditaire à l'issue de chaque période d'échantillonnage.

A l'issue de chaque campagne, le titulaire du marché remettra au commanditaire un tableau faisant apparaître de façon synthétique l'ensemble des échantillonnages de la campagne, avec pour chacun d'entre eux :

- le code et le nom de la station ;
- le code de l'échantillonnage ;
- la date et l'heure de l'échantillonnage ;
- la date et l'heure de réception des échantillons ;
- si l'échantillonnage a été effectué ou non ;
- le protocole d'échantillonnage ;
- la raison pour laquelle l'échantillonnage n'a pas été effectué ;
- des commentaires généraux (notamment les remarques que le titulaire du marché aura à formuler sur les fiches stations) ;
- les conditions de transport et de réception au laboratoire.

Le titulaire s'engage à faire valider par le commanditaire le modèle de tableau qu'il envisage de lui remettre.

Les résultats des mesures *in situ*, ainsi que les paramètres relatifs aux opérations d'échantillonnage seront rendus au commanditaire au format EDILABO.

Les fiches de terrain présentant de façon détaillée les conditions de l'échantillonnage sont tenues à disposition du commanditaire.

En outre, le titulaire devra compléter et mettre à jour les fiches signalétiques fournies lorsque nécessaire, à la suite de ses passages sur le terrain. Le cas échéant, il joindra un schéma d'accès au point de suivi. Afin de garantir la pérennité du lieu de l'échantillonnage et assurer la représentativité des résultats, le préleveur devra également réaliser des photos du point de suivi dans son environnement ainsi que du lieu exact de l'échantillonnage d'eau, dans le cas où celles-ci seraient absentes des fiches fournies par le commanditaire, ou encore seraient différentes de celles existantes.

Les corrections à apporter aux fiches stations devront être remontées à l'issue de chaque campagne au commanditaire.

11 Restitution

Le rendu des résultats, en particulier les date et heure de l'échantillonnage, devra être cohérent avec les identifiants fonctionnels du code de l'échantillonnage attribué par le commanditaire : station, support de prélèvement, date début et délai de la période prévisionnelle du prélèvement.

Lorsque le préleveur réel est différent de celui spécifié dans la demande, ce préleveur réel devra être précisé lors de la restitution au format EDILABO dans la balise spécifique <Prelevement/Preleveur> du fichier de résultats.

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

- La date et l'heure de prélèvement, arrondi à la 10aine de minutes ;
- les mesures environnementales spécifiques du milieu concerné ;
- les commentaires liés à l'échantillonnage (difficultés observées au cours de l'échantillonnage pouvant induire un biais dans le résultat, les raisons de changement de lieu, ou de non réalisation) ;
- la date et heure de l'éventuelle filtration de l'échantillon (cas des métaux et métalloïdes, chlorophylle a - commémoratif 12) ;
- l'accréditation ou pas pour les opérations d'échantillonnage (matrice-méthode).

12 Hygiène et sécurité

Face à la diversité des milieux étudiés, chaque responsable d'activité (préparation de la campagne, échantillonnage, analyses) devra s'assurer que le personnel chargé de la réalisation de ces tâches est sensibilisé aux précautions nécessaires à prendre pour effectuer ces travaux afin de ne pas mettre en danger sa propre sécurité, sa santé ainsi que celles d'autrui.

En amont de toute intervention ou manipulation, le titulaire devra s'informer de la réglementation en vigueur en matière d'hygiène et de sécurité et s'y conformer.

Une attention particulière devra être apportée sur les risques liés à la transmission de maladies (tétanos, poliomyélite et leptospirose). L'organisme de médecine du travail auquel le titulaire est rattaché devra être consulté.

Lors des campagnes d'échantillonnage, il sera indispensable :

- d'avertir son entourage du circuit qui va être effectué dans la journée, avec les horaires approchés des différentes stations étudiées ;
- d'éviter, dans la mesure du possible, l'échantillonnage des eaux sur des zones dangereuses telles que les berges instables, les lits irréguliers et profonds, les ponts étroits et très fréquentés ;
- de sécuriser, le cas échéant, la zone d'échantillonnage en mettant en place des panneaux de signalisation ;
- de prévenir, notamment si la station de mesure se situe sur une propriété privée, le propriétaire ou le gestionnaire du site suffisamment longtemps avant l'intervention et d'établir si besoin un plan de prévention en conformité avec le décret 92-158 en matière d'hygiène et

de sécurité au travail afin de garantir le bon déroulement des opérations (accessibilité, conditions de sécurité, etc.)

- d'informer le propriétaire ou gestionnaire du site ainsi que les autorités compétentes en matière de police de l'eau, en cas de pollution involontaire : les chutes d'objets ou les déversements de produits, les communications entre les différents points d'échantillonnage dans le cas de contamination de l'un d'entre eux.

Pour une bonne réalisation de ces mesures de sécurité, il est imposé au titulaire que chaque opération de terrain soit assurée par une équipe composée *a minima* de 2 personnes.

Le personnel devra disposer des Equipements de Protection Individuels adéquats (EPI : gants, lunettes, combinaisons, bottes, masques, casques, gilet, harnais etc....) et devra s'en équiper avant toute intervention et manipulation afin de prévenir les risques d'exposition à des matières toxiques ou pathogènes (ingestion, inhalation, contact avec la peau).

Le personnel devra faire usage de produits et savons bactéricides après chaque intervention et manipulation.

13 Liste des annexes

ANNEXE	Libellé
1	Fiche terrain échantillonnage cours d'eau

14 Autres documents

Les documents ci-dessous sont à prendre en considération.

TYPE	Libellé
Document	Méthodologie : Blanc de système de filtration - Blanc de matériel d'échantillonnage
Document	Proposition liste des éléments techniques à fournir par le titulaire du marché



FICHE TERRAIN

ECHANTILLONNAGE DANS UN COURS D'EAU

Support : Eau Sédiment

Type d'échantillon : Ponctuel Composite Autre, préciser : _____

PRESTATAIRE DES OPERATIONS D'ECHANTILLONNAGE

Nom de l'organisme : _____ Nom du préleveur : _____

Téléphone : _____

IDENTIFICATION DU PRELEVEMENT

Code Station : _____ Coordonnées (Lambert 93): X : _____ Y : _____

Commune : _____ Cours d'eau : _____

Semaine : _____ Date : ____/____/20__ Heure : ____ h ____

SCHEMA DES LIEUX

PRE-TRAITEMENT ET CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

◆ Les échantillons ont-ils été filtrés sur site ? Oui Non si oui, pour quel(s) paramètre(s) ? _____

◆ Des agent(s) de conservation ont-ils été rajoutés sur site ? Oui Non si oui, compléter le tableau :

Type d'agent de conservation	Paramètres concernés	Conditionnement du conservateur	Conservation
		<input type="checkbox"/> déjà présent dans le flacon <input type="checkbox"/> rajouté par le préleveur	<input type="checkbox"/> Glacière + blocs eutectiques <input type="checkbox"/> Réfrigérateur <input type="checkbox"/> Autre : _____
		<input type="checkbox"/> déjà présent dans le flacon <input type="checkbox"/> rajouté par le préleveur	<input type="checkbox"/> Glacière + blocs eutectiques <input type="checkbox"/> Réfrigérateur <input type="checkbox"/> Autre : _____
		<input type="checkbox"/> déjà présent dans le flacon <input type="checkbox"/> rajouté par le préleveur	<input type="checkbox"/> Glacière + blocs eutectiques <input type="checkbox"/> Réfrigérateur <input type="checkbox"/> Autre : _____
		<input type="checkbox"/> déjà présent dans le flacon <input type="checkbox"/> rajouté par le préleveur	<input type="checkbox"/> Glacière + blocs eutectiques <input type="checkbox"/> Réfrigérateur <input type="checkbox"/> Autre : _____

IDENTIFICATION DU TRANSPORTEUR

Organisme : _____ Téléphone : _____

Nombre d'échantillons : _____ Heure de remise des échantillons au transporteur : ____ h ____

IDENTIFICATION DU PRESTATAIRE D'ANALYSES

Organisme : _____ Téléphone : _____

VISA DU PRELEVEUR (Obligatoire)

CARACTERISATION DU SITE D'ECHANTILLONNAGE

Pour chaque critère (Libellé court du Sandre), indiquer dans la case le numéro de classification Sandre observé lors du prélèvement en vous référant à la liste des valeurs possibles de la page 2

METEO	<input type="text"/>		
Présence d'un seuil	<input type="text"/>	Type de prélèvement	<input type="text"/>
Aspect des abords	<input type="text"/>		
Irisations sur l'eau	<input type="text"/>	mousse de détergent à la surface	<input type="text"/>
Présence de boues organiques flottantes	<input type="text"/>	AUTR CORPS	<input type="text"/>
Teinte de l'eau	<input type="text"/>	Coloration apparente de l'eau	<input type="text"/>
Odeur	<input type="text"/>		
Ombre	<input type="text"/>		

RELEVÉ DES MESURES *IN SITU*

Pour chaque paramètre, indiquer le numéro interne de l'appareil utilisé (suivi métrologique), la date d'étalonnage et la valeur relevée pour chaque paramètre en précisant si la mesure a été effectuée *in situ* ou dans un seau

Paramètres	N° interne appareil	Date d'étalonnage	Contrôle sur site avant mesure	Valeur relevée	Unité
pH		_ / _ / _	<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> <i>in situ</i> <input type="checkbox"/> seau	Unité pH
Température de l'eau		_ / _ / _	<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> <i>in situ</i> <input type="checkbox"/> seau	°C
Conductivité à 25°C		_ / _ / _	<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> <i>in situ</i> <input type="checkbox"/> seau	µS/cm

Paramètres	N° interne appareil	Valeur relevée		Unité
Température de l'air			_	°C
Oxygène dissous		<input type="checkbox"/> <i>in situ</i> <input type="checkbox"/> seau	_	mg/L O2
		<input type="checkbox"/> <i>in situ</i> <input type="checkbox"/> seau	_	%

Lecture de l'échelle (si présente) : _____ m

MATÉRIEL D'ECHANTILLONNAGE

- Direct (dans le flacon destiné à l'analyse)
 drague manuelle
 carottier
 Avec un intermédiaire (seau muni d'un bec verseur)
 benne

OBSERVATIONS CONCERNANT LE PRÉLEVEMENT

Difficultés, explications en cas de prélèvement non réalisable, remarques concernant les valeurs obtenues *in situ*, explications en cas de mesures non réalisées *in situ* ou sur site...

Libellé court	Critères	Valeurs possibles
METEO	Conditions météorologiques pendant le prélèvement	1 = temps sec ensoleillé
		2 = temps sec couvert
		3 = temps humide
		4 = pluie
		5 = orage
		6 = neige
		7 = gel
Seuil	Présence d'un seuil	0 = inconnu
		1 = en amont d'un seuil
		2 = en aval d'un seuil
		3 = absence de seuil
		4 = prélèvement situé entre 2 seuils
		5 = prélèvement sur un seuil
		6 = un seuil à l'intérieur du point de prélèvement
7 = plusieurs seuils à l'intérieur du point de prélèvement		
TYPEPREL	Type de prélèvement	0 = inconnu
		1 = prélèvement effectué de la rive
		2 = prélèvement effectué dans le courant
		3 = prélèvement effectué depuis un pont
S.hyd.app.	Situation hydrologique apparente	4 = prélèvement effectué depuis une embarcation
		0 = inconnu
		1 = pas d'eau : <i>cours d'eau complètement à sec</i>
		2 = trous d'eau, flaques : <i>présence d'eau sans continuité hydraulique</i>
		3 = Basses eaux : <i>chenal d'étiage bien dessiné ou émergence des bas de berges ou atterrissements importants</i>
		4 = Moyennes eaux
5 = Hautes eaux : <i>lit plein ou presque</i>		
6 = Crue débordante : <i>débordement du lit mineur</i>		
ASPECT	Aspect des abords	1 = propre
		2 = sale
Irisations	Irisations sur l'eau	1 = oui
		2 = non
MOUSSES	Présence de mousse de détergent à la surface	1 = oui
		2 = non
FEUILLES	Présence de produits ligneux ou herbacés frais	1 = oui
		2 = non
BOUES	Présence de boues organiques flottantes	1 = oui
		2 = non
AUTR CORPS	Présence de tout corps ou produit ne faisant pas l'objet d'une observation spécifique	1 = oui
		2 = non
Teinte	Teinte de l'eau	1 = incolore
		2 = bleu
		3 = bleu-vert
		4 = vert
		5 = vert-jaune
		6 = jaune
		7 = jaune-marron
		8 = marron clair
		9 = marron foncé
		10 = gris
		11 = noir
		12 = blanc
Coloration	Coloration apparente de l'eau	1 = incolore
		2 = légèrement coloré
		3 = très coloré
limpidité	Limpidité de l'eau	1 = limpide
		2 = légèrement trouble
		3 = trouble
Odeur	Odeur	1 = sans
		2 = légère
		3 = forte
Ombre	Importance de l'ombrage aux alentours de la station de mesure	1 = absent
		2 = faible
		3 = important

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

**Opérations d'échantillonnage
en plan d'eau (eaux et sédiments)
en milieu continental**

Version 2011

TABLE DES MATIÈRES

DEFINITIONS	3
PREAMBULE.....	5
1 Prescriptions pour l'échantillonnage en plan d'eau.....	5
2 Personnel.....	6
3 Démarche Qualité et traçabilité	6
4 Préparation de la campagne.....	7
4.1 Demandes de prestations.....	7
4.2 Station de mesure	7
4.3 Organisation des campagnes.....	8
4.4 Flaconnage.....	9
4.5 Etiquetage des flacons.....	10
4.6 Matériel d'échantillonnage	10
5 Mesures physico-chimiques et hydrologiques de terrain	13
5.1 Mesures à réaliser	13
5.2 Appareillage.....	14
5.3 Autres mesures.....	15
6 Opérations d'échantillonnage d'eau	16
6.1 Echantillonnage d'eau	16
6.2 Conditionnement des échantillons d'eau	17
7 Opérations d'échantillonnage de sédiment	18
7.1 Echantillonnage de sédiments	18
7.2 Constitution de l'échantillon de sédiment	18
8 Traçabilité documentaire des opérations d'échantillonnage.....	19
9 Conservation et transport de l'échantillon	19
10 Comptes rendus des campagnes d'échantillonnage	20
11 Restitution	22
12 Hygiène et sécurité.....	22
13 Liste des annexes.....	23
14 Autres documents	23

DEFINITIONS

Les concepts et les définitions décrites ci-après sont issus des normes définies par le SANDRE relatives aux différentes thématiques abordées dans le cadre d'un suivi qualitatif des milieux naturels et de référentiels tels que directives, etc. Certaines définitions sont reprises et complétées dans les prescriptions techniques.

Bathymétrie consiste à réaliser des courbes de niveau et à évaluer les volumes et les surfaces associées des plans d'eau.

Blanc de filtration : Échantillon de contrôle destiné à vérifier l'absence de contamination liée à l'ensemble de l'opération de filtration.

Blanc solvants / matériel : Consiste en la vérification de l'absence de contamination au niveau de chacun des éléments constitutifs de la méthode globale : instruments et matériels de filtration, solvants d'extraction, instruments et matériels d'extraction, solvants de purification, solvants de conservation, instruments et matériels de purification ; instruments et matériels de reconcentration ; ambiances/environnement. C'est leur mise en œuvre rigoureuse qui permettra l'identification des sources de contamination et/ou interférences et leur maîtrise. Renouvelés dans le temps, ils permettent de s'assurer de la non dérive des conditions optimales de la méthode.

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

Commanditaire : Organisme public (Agences de l'eau, DIREN, DREAL) qui, par le biais d'un appel d'offre, sélectionne un titulaire à qui il attribue un marché. C'est l'émetteur de la demande.

Échantillon : Résultat d'un échantillonnage réalisé ou commandé par un commanditaire.

Échantillonnage intégré : est un échantillonnage directement intégré par bouteille (Pelletier) ou obtenu manuellement à partir de plusieurs échantillonnages équidistants, mélangés à proportions égales.

Hydromorphologie : Étude de la morphologie et de la dynamique des eaux, notamment l'évolution.

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

Paramètre : Grandeur ou substance mesurée. Chaque paramètre est codé de façon unique par le SANDRE.

Point d'échantillonnage (eau de surface continentale) : Point de connexion physique entre un dispositif de captage d'eau et une seule et unique entité hydrographique (cours d'eau, plan d'eau,...). Au sein d'une station de mesure, lieu exact où est réalisé l'échantillonnage d'un support donné

Prestataire (d'échantillonnage et/ou des analyses et/ou du transport) : Organisme sélectionné par le titulaire, qui sera chargé de réaliser une partie des prestations du marché demandé par le commanditaire.

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

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

Support : Composant de la matrice sur laquelle porte l'investigation. Les supports sont, par exemple, de l'eau brute, des sédiments, des matières vivantes et sur lesquels les analyses commandées sont

réalisées. La codification de ce concept est directement liée à celui de la fraction analysée. Les deux concepts sont décrits dans les jeux de données du SANDRE.

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

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

PREAMBULE

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

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

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

Le titulaire devra s'appuyer sur les normes et / ou les guides en vigueur.

Le titulaire devra disposer de procédures écrites décrivant l'ensemble des activités présentées dans ce document et prendre connaissance des exigences en matière de démarche qualité (§ 3 : Démarche Qualité et Traçabilité).

Le titulaire devra respecter les réglementations en vigueur en matière d'hygiène et de sécurité (§ 11 : Hygiène et sécurité)

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

1 Prescriptions pour l'échantillonnage en plan d'eau

La bonne pratique de l'échantillonnage conditionne en très grande partie la fiabilité, la comparabilité des données de mesure et donc l'interprétation que l'on pourra en faire. Le titulaire prendra toutes les dispositions pour :

- assurer la représentativité et l'intégrité des échantillons réalisés depuis l'échantillonnage du milieu jusqu'au(x) laboratoire(s) d'analyses ;
- éviter la contamination du milieu lors de l'échantillonnage (bottes souillées, espèces invasives, etc.) en s'équipant de protections individuelles propres et en utilisant du matériel nettoyé (§ 4.6 : Matériel d'échantillonnage).

Le titulaire veillera également à assurer une bonne coordination entre les opérations d'échantillonnage et les analyses de laboratoire. Cette coordination est particulièrement importante pour les étapes suivantes : respect des délais échantillonnage-analyse, respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation, transport, ...

Le prestataire d'échantillonnage devra s'appuyer sur les normes ou les guides en vigueur pour les opérations d'échantillonnage, ce qui implique à ce jour le respect de :

- 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 » (*juin 2004*),

- la norme NF EN ISO 5667-15 « Qualité de l'eau – Échantillonnage - Partie 15 : Lignes directrices pour la conservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments » (octobre 2009),
- le protocole standardisé d'échantillonnage, de conservation, d'observation et de dénombrement du phytoplancton en plan d'eau pour la mise en œuvre de la DCE – INRA / CEMAGREF (septembre 2009)¹.

2 Personnel

Le titulaire s'engage à remplir sa mission à l'aide d'un personnel qualifié, tant en ce qui concerne l'échantillonnage lui-même que les mesures sur site. Les prescriptions techniques devront être lues et signées par chaque personnel participant aux opérations d'échantillonnage.

Le titulaire fournira au commanditaire :

- **à la remise de son offre** : le nombre d'unités d'œuvre consacrées au marché ainsi que les éléments attestant de la compétence des opérateurs.
- **avant chaque campagne de mesure** : la liste détaillée du personnel impliqué dans la campagne et les éléments attestant de la compétence de ce personnel.

Pour des raisons de sécurité et de qualité des opérations, il est imposé au titulaire que chaque opération de terrain soit assurée par une équipe composée *a minima* de 2 personnes.

3 Démarche Qualité et traçabilité

Le titulaire précisera dans son offre les éléments de démarche qualité spécifiques aux opérations d'échantillonnage.

Le prestataire devra établir et disposer de procédures écrites détaillant l'organisation d'une campagne d'échantillonnage, le suivi métrologique des appareillages de terrain, les méthodes d'échantillonnage, les moyens mis en œuvre pour s'assurer de l'absence de contamination du matériel utilisé, le conditionnement et l'acheminement des échantillons jusqu'au laboratoire d'analyses. Toutes les procédures relatives à l'échantillonnage devront être accessibles au préleveur sur le terrain.

Les principales procédures devront être jointes à l'offre.

La traçabilité documentaire des opérations d'échantillonnage devra être assurée à toutes les étapes de la préparation de la campagne jusqu'à la restitution des données. En outre, le titulaire s'engage, à faire valider par le commanditaire la « fiche de terrain » qu'il met en place pour la réalisation des échantillonnages et le recueil des mesures et observations de terrain. Cette fiche devra inclure *a minima* les éléments de traçabilité cités dans le présent cahier des charges. Un exemple de fiche est donné en annexe « Fiche terrain échantillonnage plan d'eau ».

Le titulaire rédigera un plan d'assurance qualité (PAQ). Ce document précisera notamment les moyens que l'organisme (ainsi que sous-traitants et cotraitants) mettra à disposition pour assurer la

¹ Cemagref-INRA : Protocole standardisé d'échantillonnage, de conservation, d'observation et de dénombrement du phytoplancton en plan d'eau pour la mise en œuvre de la DCE – septembre 2009, version 3.3.1, téléchargeable sur <http://hydrobio-dce.cemagref.fr>

réalisation de la prestation dans les meilleures conditions. Il listera notamment les documents de référence à respecter et proposera un synoptique des intervenants habilités (nominatif) en précisant leur rôle et responsabilité dans le processus de l'opération. Le PAQ détaillera également les réponses aux exigences des présentes prescriptions techniques qui ne seraient pas prises en compte par le système d'assurance qualité.

Le prestataire d'échantillonnage s'engagera à participer à toute intercomparaison organisée par le commanditaire dans le cadre de cette opération et/ou à un essai interlaboratoire spécifique organisé par un tiers sur un paramètre problématique.

Des contrôles pourront éventuellement être réalisés par le commanditaire ou par un organisme indépendant dûment mandaté par le commanditaire. Le prestataire en sera informé par courrier, le cas échéant. Ce contrôle portera sur la conformité des présentes prescriptions techniques et à l'offre du titulaire. Au terme de cette opération, une réunion d'échanges entre tous les acteurs permettra d'améliorer les différents dispositifs mis en place (protocoles d'échantillonnage, matériels, transport d'échantillons, transmission des données, plan d'assurance qualité PAQ, ...).

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

4 Préparation de la campagne

4.1 Demandes de prestations

Les demandes de prestations d'échantillonnage au format EDILABO précisant les stations à prélever et les périodes prévisionnelles d'échantillonnage, ainsi que les fiches signalétiques des stations (localisation précise, propriétaire, conditions d'accès, contact éventuel, contraintes particulières, ...) seront fournies par le commanditaire au titulaire avant l'engagement des prestations.

Les opérations d'échantillonnage seront regroupées en campagnes.

Au cours de l'élaboration du planning prévisionnel, le prestataire d'échantillonnage veillera notamment à conserver une cohérence d'ensemble dans ses campagnes.

Le commanditaire fournira la liste des contacts que le titulaire devra mettre à jour en cas de modification. La liste ainsi mise à jour devra être fournie au commanditaire sur demande et en fin de contrat.

Pour des échantillonnages effectués en aval d'un ouvrage hydroélectrique, le titulaire devra informer le gestionnaire de l'ouvrage de sa présence sur le milieu, afin de garantir la sécurité de son personnel.

Pour des échantillonnages effectués en aval d'un ouvrage hydroélectrique, le titulaire devra informer le gestionnaire de l'ouvrage de sa présence sur le milieu, afin de garantir la sécurité de son personnel.

4.2 Station de mesure

L'emplacement des stations de mesure a été déterminé par le commanditaire à partir entre autres de considérations liées à l'objectif du programme de mesure. C'est pourquoi, il est impératif que les prestataires d'échantillonnage opèrent au point exact préalablement défini. Cette localisation sera notamment précisée par le commanditaire en utilisant les coordonnées XY² (Lambert 93) au travers

² Coordonnée X de la localisation de l'échantillonnage et Coordonnée Y de la localisation de l'échantillonnage - dictionnaire de donnée SANDRE Echanges LABORATOIRES-COMMANDITAIRES

de la fiche signalétique station. Les préleveurs devront donc prendre toutes les dispositions pour s'assurer :

- au préalable de la cohérence des coordonnées et de la faisabilité des opérations demandées,
- que l'échantillonnage est réalisé au bon endroit (utilisation d'un GPS, exploitation des photos mises à disposition, lecture rigoureuse des observations inscrites sur les fiches signalétiques...).

Le préleveur relèvera les coordonnées de son point d'échantillonnage dans la projection Lambert 93. Il reportera ces coordonnées dans le « compte-rendu de réalisation de tournée d'échantillonnage » et dans la fiche terrain. Ces coordonnées seront fournies par le titulaire avec les résultats de mesures *in situ*. Il est impératif de renseigner cette fiche **avant** de procéder à la prise d'échantillon.

L'échantillonnage sera réalisé systématiquement sur la même station, au point défini par les coordonnées indiquées dans le marché et dans les mêmes conditions (profondeur). En cas d'impossibilité, le préleveur devra le préciser.

- **Cas d'impossibilité de prélever**

Dans le cas où un échantillonnage ne pourrait pas être effectué pour des raisons indépendantes de la volonté du prestataire d'échantillonnage (vent, ...), celui-ci contacte le commanditaire (voir PAQ) pour exposer le problème et recevoir éventuellement de nouvelles instructions pour l'échantillonnage. S'il n'y parvient pas, il note la date et l'heure de son passage, renseigne les paramètres environnementaux pertinents et les raisons de l'impossibilité de prélever dans le compte rendu de tournée d'échantillonnage.

- **Cas de la modification d'un point d'échantillonnage**

Face à une situation d'impossibilité d'échantillonner aux coordonnées indiquées (notamment en cas de vent ou de travaux rendant impossible l'accès ou l'échantillonnage dans des conditions convenables de représentativité), le préleveur devra contacter le commanditaire pour exposer le problème et recevoir de nouvelles instructions pour l'échantillonnage. S'il n'y parvient pas, il décidera de la modification la plus satisfaisante.

Toute modification, même mineure du point d'échantillonnage devra être mentionnée dans le compte-rendu de tournée d'échantillonnage. L'emplacement du nouveau point d'échantillonnage (coordonnées) et la méthode d'échantillonnage seront décrits et justifiés dans la fiche terrain échantillonnage plan d'eau. Un schéma des lieux sera alors à réaliser. Il devra permettre de localiser avec précision le site exact d'échantillonnage.

Dans tous les cas, les choix (de ne pas prélever ou de déplacer temporairement le point d'échantillonnage) devront être expliqués et justifiés dans la fiche terrain et dans le « Compte-rendu de réalisation de tournée d'échantillonnage ».

Le préleveur devra informer le commanditaire par écrit sous un délai maximum de deux jours.

Le commanditaire informera par écrit le préleveur des suites données (nouvel essai planifié, ...) et en cas de besoin en informera le prestataire d'analyses (nouveaux flacons...).

4.3 Organisation des campagnes

Le titulaire est en charge de l'organisation des tournées et des campagnes d'échantillonnage en concertation et en accord avec le commanditaire. Il veillera notamment à conserver une cohérence d'ensemble dans ses campagnes (notamment localisation, etc). Il se chargera des **contacts**

nécessaires avec le propriétaire du point de suivi pour l'accès au lieu d'échantillonnage lors de chaque campagne.

Le titulaire mettra à disposition du commanditaire, au travers d'un agenda partagé sur internet ou bien sous forme d'un tableur, un planning prévisionnel détaillé du programme d'échantillonnage (semaine de la tournée, localisation des stations, nombre de points d'échantillonnage/jour/hebdomadaire, type de matrice à prélever, temps de trajet entre les points d'échantillonnage/jour) conforme aux demandes EDILABO du commanditaire. Il devra être validé avec le commanditaire.

Sauf raison majeure, ce planning prévisionnel devra être respecté afin de conserver une même fréquence d'échantillonnage sur toute la période considérée.

Les campagnes seront établies suivant les demandes au format EDILABO du commanditaire et organisées par masse d'eau.

Il s'engagera à prélever exclusivement aux endroits indiqués, entre le lever et le coucher du soleil.

Le titulaire veillera également en accord avec le commanditaire à définir un ordre de passage au cours de la campagne en fonction de la nature des eaux en allant de sites peu impactés vers des sites plus impactés, ceci afin de limiter les risques de contamination du matériel d'échantillonnage.

Les préleveurs, sur le terrain, devront disposer de moyen de communication leur permettant de joindre le commanditaire en cas de problème lors d'un échantillonnage.

4.4 Flaconnage

Les éléments de dialogue et de définition des responsabilités réciproques entre le prestataire des opérations d'échantillonnage et le laboratoire d'analyses devront être clairement définis dans l'offre.

Les flacons, les réactifs, le matériel nécessaires au conditionnement et les systèmes de filtration sur site (seringues, filtres, autres) devront être mis à la disposition des préleveurs par le laboratoire d'analyses *a minima* 3 semaines avant la date d'échantillonnage.

Le laboratoire d'analyses devra privilégier des flacons à large ouverture et avoir vérifié l'absence de polluant dans le contenant mis en œuvre par un blanc de flaconnage (par exemple selon NF X06-021 : Application à la statistique – Principes du contrôle statistique du lot – *octobre 1991*). Les flacons envoyés devront être clairement identifiés (§ 4.5 :Etiquetage des flacons).

Des consignes spécifiques au maniement, au remplissage, au conditionnement, au transport et à l'identification des flacons devront également être fournies par le laboratoire d'analyses afin de faciliter l'utilisation des flacons. Les flacons contenant un agent de conservation devront être clairement identifiés (cette pratique n'est pas recommandée pour les métaux et le mercure).

Le prestataire d'échantillonnage devra s'assurer, à réception des flacons, de leur conformité en nombre, en type, de leur intégrité (propreté visuelle, fêlures, etc.), de leur identification (§ 4.5 : Etiquetage des flacons). Pour cela, il établira une fiche de réception qu'il transmettra au laboratoire d'analyses. Cette fiche de réception devra être renseignée en particulier avec les points listés ci-dessus. En cas de défaut, le prestataire d'échantillonnage avertira rapidement le laboratoire d'analyses et éventuellement le commanditaire. Il précisera la nature des anomalies constatées par le biais de la fiche de réception afin que celui-ci envoie le complément dans les meilleurs délais.

Le laboratoire est responsable des consignes de conditionnement des échantillons sur site et notamment des éventuelles consignes de rinçage des flacons.

4.5 Etiquetage des flacons

L'étiquetage sera réalisé par le laboratoire d'analyses à l'aide d'une étiquette stable et ineffaçable sur laquelle sont portées les données écrites permettant d'identifier facilement le contenant ainsi que les analyses à réaliser.

Les informations devant figurer sur chaque flacon fourni au prestataire d'échantillonnage sont au minimum les suivantes :

- Identification de la station et du site
- Nom de l'organisme préleveur
- Support
- Paramètres ou familles des paramètres
- Le cas échéant, présence et nature de l'agent de conservation

L'ensemble des informations identifiant l'échantillon, devra être identique à celui porté dans le fichier comportant les résultats des analyses saisis par le laboratoire d'analyses.

Pour les informations complémentaires à renseigner sur le terrain, en particulier **date et heure d'échantillonnage**, **profondeur d'échantillonnage**, les feutres et les marqueurs contenant des solvants sont à proscrire afin d'éviter une contamination de l'échantillon.

4.6 Matériel d'échantillonnage

Le préleveur devra disposer du matériel lui permettant de réaliser les prestations en toute circonstance.

Le choix de l'outil d'échantillonnage dépend de plusieurs contraintes : protocole d'échantillonnage prévu, accessibilité du site, familles de paramètres, et devra être choisi comme décrit en § 6.1 : Echantillonnage d'eau.

Le matériel d'échantillonnage utilisé devra garantir l'absence d'interférence physico-chimique avec les paramètres à mesurer. La nature des matériaux du matériel d'échantillonnage sera notamment choisie en fonction de sa compatibilité avec les paramètres recherchés.

Avant chaque tournée, le matériel d'échantillonnage devra être préparé et conditionné selon le protocole de nettoyage défini.

Afin d'éviter la contamination d'un échantillon par les éventuels polluants d'un échantillonnage antérieur (contamination croisée), le matériel d'échantillonnage devra être rincé entre deux stations de mesure avec l'eau de la station. Ce nettoyage sera décrit dans l'offre. Il concerne tous les éléments ayant pu être en contact avec l'eau prélevée comme les outils d'échantillonnage des échantillons à analyser (y compris flacons intermédiaires). Il peut être réalisé par tout procédé pertinent dont l'efficacité aura été préalablement démontrée et présentée au commanditaire.

Un blanc de matériel d'échantillonnage pour les eaux est fortement conseillé (fréquence et type de substances à déterminer par le prestataire). Il pourra être réalisé sur le terrain ou au laboratoire avec de l'eau exempte de contaminants selon le document Méthodologie « Blanc de filtration – Blanc de matériel d'échantillonnage ».

Dans le cas où un blanc de matériel d'échantillonnage n'est pas réalisé systématiquement, le commanditaire, suite à une suspicion de contamination pour un ou plusieurs paramètres, pourra imposer au titulaire de réaliser un blanc de matériel d'échantillonnage sur ces paramètres lors de la campagne suivante.

Pour les métaux et la chlorophylle *a*, si la filtration est réalisée sur site, un blanc de filtre devra également être réalisé. Une méthodologie est proposée dans le document « Méthodologie blanc de filtration – blanc de matériel d'échantillonnage ». Il est exigé de réaliser régulièrement des blancs de filtration pour les métaux lors des opérations d'échantillonnage (si filtration réalisée sur site). La fréquence sera définie dans l'offre du prestataire.

Il est fortement recommandé durant l'ensemble des opérations d'échantillonnage de limiter les matériels intermédiaires afin de diminuer les contaminations.

4.6.1 Matériaux destinés à l'échantillonnage d'eau

Les matériaux sont choisis en fonction des paramètres à mesurer.

L'emploi de matériaux plastiques pigmentés (plastique coloré, bouchon coloré sans capsule) et /ou en PVC (polychlorure de vinyle) est interdit. Ce type de matériel est reconnu comme pouvant relarguer des métaux (zinc, cadmium etc.) et des composés organiques.

L'emploi de matériaux plastiques de type polyéthylène téréphtalate (PET) est également interdit, ce type de plastique est reconnu comme pouvant relarguer des phtalates.

Le prestataire d'échantillonnage doit sélectionner le matériel d'échantillonnage en respectant les consignes ci-dessus et la norme NF EN ISO 5667-3.

Il est fortement recommandé durant l'ensemble des opérations d'échantillonnage de limiter l'utilisation de matériels intermédiaires afin de diminuer les contaminations.

Les matériaux recommandés pour le système d'échantillonnage (bouteille intégratrice, systèmes d'échantillonnage en profondeur avec messenger) sont présentés dans le Tableau 1.

D'autres matériaux pourront être choisis sous réserve d'avoir démontré leur adéquation.

Tableau 1 : Caractéristiques du matériel d'échantillonnage en fonction des paramètres

Paramètres	Matériel d'échantillonnage Organe en contact avec le milieu (intermédiaire)
Micropolluants organiques (<i>hormis DEHP, glyphosate et AMPA</i>)	Système en inox ou en verre. Rinçage obligatoire à 3 reprises du matériel d'échantillonnage avec l'eau du lieu d'échantillonnage
DEHP³	Système en inox ou en verre. Rinçage obligatoire à 5 reprises du matériel d'échantillonnage avec l'eau du lieu d'échantillonnage
Glyphosate / AMPA	Système en inox ou matériaux plastiques (PP, PE) Rinçage obligatoire à 3 reprises du matériel d'échantillonnage avec l'eau du lieu d'échantillonnage
Métaux (<i>hormis mercure</i>)	Matériaux plastiques (PEBD, PEHD, PP) ou téflon (PTFE, FEP, PFA) Rinçage obligatoire à 3 reprises du matériel d'échantillonnage avec l'eau du lieu d'échantillonnage
Mercure	Verre borosilicaté ou téflon (PTFE, FEP, PFA) Rinçage obligatoire à 3 reprises du matériel d'échantillonnage avec l'eau du lieu d'échantillonnage

Légende :

³ Fiche DEHP_version_site_3_04_09.xls accessible sous <http://www.aquaref.fr/di-2-ethylhexyl-phtalate-dehp>

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

4.6.2 Flaconnage destiné à l'échantillonnage d'eau

Le choix des contenants mis en œuvre sont de la responsabilité du laboratoire en charge des analyses. Ces flaconnages devront respecter les méthodes officielles en vigueur, spécifiques aux paramètres à analyser et/ou à la norme NF EN ISO 5667-3⁴. Les biais constatés lors de l'essai sur site « Essai national sur site du 26 juin 2007⁵ » repris dans la note DRC-08-95687-09117B⁶ ont conduit aux exigences suivantes (Tableau 2) :

Tableau 2 : Exigences en terme de flaconnage pour la matrice eau

Paramètres	Type de flacon	Type de bouchon
Micropolluants organiques (hormis glyphosate, AMPA)	Flacons en verre brun pour les substances photosensibles, Flacons en verre pour les substances non photosensibles Dans tous les cas : Flacons non pelliculés	Bouchons inertes (capsule téflon)
Glyphosate, AMPA	Flacons en plastique (PEBD, PEHD, PP)	Bouchons inertes (PEBD, PEHD, PP)
Métaux (hormis le mercure)	Flacons en plastique (PEBD, PEHD, PP) ou téflon (FEP, PFA)	Bouchons non pigmentés ^x inertes
Mercure	Flacons à col droit en verre borosilicaté, en quartz, ou téflon (FEP, PFA)	Bouchons non pigmentés ^x inertes

Légende :

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

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

⁴ La norme NF EN ISO 5667-3 : 2004 est un guide de Bonne Pratique. Quand des différences existent entre la norme NF EN ISO 5667-3 et la norme analytique spécifique à la substance, les prescriptions de la norme analytique qui prévalent toujours.

⁵ Impact des opérations de échantillonnages sur la variabilité des résultats d'analyse – Essai national sur site du 26 juin 2007 : DRC-07-86076-16167B

⁶ Comparabilité des pratiques d'échantillonnages Exercice d'intercomparaison sur les opérations d'échantillonnages ponctuels DRC-08-95687-09117B accessible sur le site <http://www.aquaref.fr/>

4.6.3 Matériaux destinés à l'échantillonnage de sédiments

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

4.6.4 Flaconnage destiné à l'échantillonnage de sédiment

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

5 Mesures physico-chimiques et hydrologiques de terrain

5.1 Mesures à réaliser

Les mesures *in situ* seront à réaliser au niveau de la colonne d'eau correspondant au secteur de plus grande profondeur du plan d'eau et au moment de l'échantillonnage. Les paramètres *in situ* à mesurer obligatoirement dans le plan d'eau seront présentés dans le Tableau 3 :

Tableau 3 : Paramètres *in situ* à mesurer dans un plan d'eau

Paramètres	Code Sandre Paramètre	Unité	Code Sandre Unité
Température de l'eau	1301	°C	27
Concentration en O ₂ dissous	1311	Mg(O ₂)/L	175
Taux saturation en O ₂ dissous	1312	%	243
Conductivité à 25°C	1303	µS/cm	147
pH	1302	Unité pH	264
Température de l'air	1409	°C	27
Transparence au disque de Secchi	1332	cm	13
Profondeur			

Les résultats des paramètres *in situ* devront être déterminés pour chaque opération d'échantillonnage et consignés sur la fiche terrain. Il est impératif de renseigner cette fiche **avant** de procéder à la prise d'échantillon.

Les mesures *in situ*, ainsi que les paramètres environnementaux seront rendus au commanditaire au format EDILABO.

Les paramètres température de l'air, transparence au disque de Secchi et profondeur de la colonne d'eau seront systématiquement mesurés sur site lors de chaque échantillonnage, ainsi que l'ensemble des paramètres physico chimiques température, oxygène dissous, pH, conductivité.

La transparence sera évaluée au moyen du disque de Secchi (EN ISO 7027⁷) ; elle permettra de calculer la profondeur de l'échantillonnage intégré.

Les profils verticaux du pH, de la température, de la conductivité et de l'oxygène dissous (mg/L et %) sont à réaliser *a minima* tous les mètres de la surface jusqu'à un mètre au-dessus du fond. Pour des plans d'eau très peu profonds (inférieur à 5 m), les profils verticaux seront à réaliser tous les 50 cm de la colonne d'eau. Le profil de la température permettra d'identifier la présence d'une thermocline.

L'emploi d'une sonde multi-paramètres est obligatoire pour réaliser les profils verticaux (à l'exception du point le plus proche du fond pour lequel l'échantillonnage pour les mesures *in situ* peut être fait directement dans une bouteille d'échantillonnage).

Si la profondeur du plan d'eau est telle que la sonde multi-paramètres ne permet pas de couvrir toute la verticale, des mesures ponctuelles sont effectuées sur des échantillonnages d'eau réalisés à différentes profondeurs intermédiaires. Le nombre de points de mesure doit être suffisant pour obtenir une bonne représentativité des variations des paramètres sur un profil vertical.

Un profil vertical de la chlorophylle *a* mesuré *in situ* à l'aide d'un capteur optique spécifique pourra être demandé par les commanditaires.

Ponctuellement, il peut être demandé au préleveur de renseigner des éléments complémentaires de description, comme :

- Le type d'occupation des sols en utilisant la typologie suivante : prairie, terre cultivées, espace urbain, espace naturel
- Un schéma localisant précisément le site d'échantillonnage pour chaque matrice (eau, sédiment, biote) et des photographies (amont, aval, point d'accès). Ce schéma devra permettre de localiser avec précision le site exact d'échantillonnage. Ces documents sont à fournir au commanditaire.

5.2 Appareillage

Le titulaire devra disposer de procédures de vérification et d'étalonnage pour l'ensemble des appareillages de terrain. Ces procédures devront être accessibles aux préleveurs sur le terrain.

Les instruments de mesure pour les contrôles *in situ* devront être raccordés aux étalons nationaux :

- Température de l'eau : le raccordement aux étalons nationaux devra être assuré par la détention d'un thermomètre ou sonde étalonnée par un organisme accrédité « COFRAC étalonnage », et l'existence d'une procédure de raccordement des instruments de mesure de la température à cet étalon.
- pH et conductivité : le raccordement devra être démontré :
 - par l'existence d'une procédure de traçabilité du mesurage des instruments de mesure du pH et de la conductivité aux solutions étalon raccordées et,

⁷ NF EN ISO 7027 – 2000 - Qualité de l'eau - Détermination de la turbidité § 5.2.

- par la mise à disposition de solutions étalons pH et conductivité comportant un certificat d'étalonnage (solutions étalons en sachet à usage unique) aux préleveurs sur le terrain

Les instruments de mesure devront être étalonnés *a minima* une fois par semaine et vérifiés *a minima* en début et en fin de journée d'échantillonnage. L'ensemble de ces contrôles devra être enregistré. Ces vérifications permettront de maîtriser une dérive éventuelle des appareils au cours du temps.

Le préleveur devra prévoir des sondes de rechange en nombre suffisant en cas d'incident de fonctionnement ou de casse. Elles devront être conditionnées et étalonnées avant utilisation.

Les résultats de ces opérations (contrôle métrologique des appareils de terrain, gestion des solutions d'étalonnage) devront être enregistrés, conservés et tenus à disposition du commanditaire.

5.3 Autres mesures

5.3.1 Bathymétrie

En absence de bathymétrie, le commanditaire pourra demander au titulaire de procéder à un relevé bathymétrique et de cartographier les isobathes pour l'ensemble des plans d'eau lors de la première campagne. La précision du positionnement, la précision de relevé des hauteurs d'eau et la densité de points devront être précisées dans l'offre. Le positionnement devra être réalisé par GPS. Il s'agit de faire des relevés de profondeur avec un échosondeur mono ou bi-fréquence. Le matériel devra en tout état de cause être adapté à la conformation des lieux et à la nature du terrain. Il sera admis des mesures à la perche pour les zones de faible profondeur.

Le compte rendu détaillé des opérations, les résultats de bathymétrie et leur analyse, le résultat du calcul des volumes et surfaces et leur analyse, la carte avec les isobathes ayant localisation précise du point de plus grande profondeur devront être fournis pour chaque plan d'eau au commanditaire.

5.3.2 Hydromorphologie

Le cas échéant et sur demande du commanditaire, le titulaire recueille *a minima* pour la première campagne :

- Les éléments descriptifs du régime hydrologique : temps de séjour, connexion avec les eaux souterraines, mesures de débits moyens entrant et sortant,
- Des caractéristiques hydromorphologiques (régime hydrologique, volume, marnage, linéaires de rives artificialisées, taille du bassin versant, forme de la cuvette, géologie,...) en s'appuyant sur le protocole d'acquisition de données «Lake Habitat Survey » qui constitue un projet de norme PR NF EN 16039⁸. Le titulaire devra appliquer le protocole décrit sur le site du Snifer (<http://www.sniffer.org.uk/>) et remplir les fiches proposées dans le document.

Cette méthode consiste à rassembler un certain nombre de descripteurs :

- Les descripteurs généraux, caractéristiques de la morphologie générale du plan d'eau (profondeur, surface, périmètre, volume,...) pour certains disponibles dans la base de données des agences de l'eau ;

⁸ PR NF EN 16039 : Qualité de l'eau - Guide pour l'évaluation des caractéristiques hydromorphologiques des lacs

- Les descripteurs physiques, caractérisés lors de la visite de terrain : ils portent sur la zone riveraine et sur la zone rivulaire.

La méthode consiste à définir 10 parcelles d'observation sur la périphérie du plan d'eau. Sur chacune de ces parcelles, des éléments descripteurs sont renseignés : couverture végétale, pente, pressions anthropiques,....

La méthode nécessite le matériel suivant : GPS, jumelles, appareil photographique, corde ou tige graduée, décamètre, bathyscope, bateau.

Les observations faites devront être appréciées au regard du contexte habituel du plan d'eau (par exemple, conditions hydrologiques particulières générant un marnage inhabituel ou autres).

Au préalable, le titulaire procède à une vérification rapide des données morphologiques disponibles sur les plans d'eau suivis dans le cadre du réseau de surveillance des plans d'eau.

6 Opérations d'échantillonnage d'eau

Pour des raisons de sécurité, il est recommandé que :

- les préleveurs doivent être équipés d'Équipement de Protection Individuelle (EPI) comme des gants « nitrile ». Les risques de contamination des échantillons seront également réduits.
- chaque opération de terrain doit être assurée par une équipe composée *a minima* de 2 personnes. Cette disposition permettra également d'assurer une bonne qualité des opérations et d'optimiser la répartition des tâches.

6.1 Echantillonnage d'eau

L'échantillonnage devra être réalisé au point de plus grande profondeur et pour les retenues artificielles, en dehors de la zone d'influence du barrage (souvent matérialisée par une ligne de bouée). La carte bathymétrique précise du plan d'eau permettra le repérage de la zone la plus profonde.

La technique est à adapter aux conditions du site (accès, profondeur...).

Pour les paramètres chimiques, à chaque campagne, deux échantillonnages sur une verticale devront être réalisés :

- Un échantillonnage intégré sur une tranche d'eau dont la hauteur est égale à 2,5 fois la profondeur de disparition du disque de Secchi. Si cette hauteur est supérieure à la profondeur du plan d'eau, l'échantillonnage intégré sera réalisé de la surface jusqu'à 1 mètre au dessus du fond.
- Un échantillonnage effectué à 1 mètre du fond.

Pour les paramètres chlorophylle a et phéopigments, à chaque campagne, un échantillonnage sur la verticale devra être réalisé :

- Un échantillonnage intégré sur une tranche d'eau dont la hauteur est égale à 2,5 fois la profondeur de disparition du disque de Secchi.

6.2 Conditionnement des échantillons d'eau

Cette étape ne concerne que les échantillons issus d'un échantillonnage à l'aide d'un matériel intermédiaire.

Le conditionnement de l'échantillon devra être réalisé sur le bateau. Le moteur du bateau devra être arrêté et la zone de travail protégée (loin des sources de contamination : essence, graisse etc.). Le port de gants « nitriles » est fortement recommandé pour les opérations de constitution des échantillons.

Le remplissage du flaconnage fourni par le laboratoire d'analyses se fera si possible sans matériel intermédiaire. Le flaconnage devra être rempli avec précaution en évitant le barbotage et l'emprisonnement d'air à la fermeture.

Les échantillons seront placés dans les flacons fournis par le laboratoire d'analyses, clairement identifiés.

Un ordre de remplissage des flacons sera à respecter :

1. Remplissage des flacons destinés à la mesure des paramètres volatils – paramètres sensibles au dégazage et devant être analysés sous 24 heures ;
2. Remplissage des flacons pour lesquels une filtration sur le terrain est réalisée (métaux et chlorophylle a) ;
3. Remplissage des autres flacons dans un ordre aléatoire

Cas des composés volatils : Des précautions particulières sont à mettre en œuvre afin d'éviter la perte par dégazage. L'homogénéisation du volume prélevé est à proscrire. Remplir lentement le flacon en évitant toute perturbation. Dans tous les cas, respecter les consignes fournies par le laboratoire d'analyse.

Cas des métaux⁹:

En cas d'analyse des métaux dissous, la filtration à 0,45 µm est obligatoire avant l'analyse de ces paramètres. Elle devra être réalisée de préférence sur site si le personnel a suivi une formation adéquate ou à défaut, au laboratoire d'analyses le lendemain de l'échantillonnage. Dans ce cas, le flacon devra être rempli à ras bord dès l'échantillonnage et jusqu'à la filtration.

Dans tous les cas, l'opération de filtration et de conditionnement devra être maîtrisée et ne pas apporter de contamination. Des contrôles qualité sont demandés afin de montrer l'absence de contamination liée à cette étape. Notamment en cas de filtration sur le terrain, la réalisation d'un « blanc de filtration » est exigée.

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

Si la filtration est réalisée sur le terrain, le filtrat obtenu devra être stabilisé à l'acide de qualité adaptée à la limite de quantification (LQ) visée. Une fois acidifié, le transport de l'échantillon peut être réalisé à température ambiante.

La qualité de l'acide sera définie par le laboratoire d'analyses afin de sélectionner l'acide répondant aux exigences de la LQ visée.

⁹ Les travaux prévus par AQUAREF en 2010 permettront de statuer en 2011 sur l'endroit où devra être réalisée la filtration (sur site ou au laboratoire).

Si la filtration n'est pas réalisée sur site, l'échantillon sera transporté en glacière à $5 \pm 3^\circ\text{C}$ et filtré dès réception au laboratoire, au plus tard le lendemain de l'échantillonnage.

L'heure d'échantillonnage sera l'heure de mesure des paramètres physico chimiques de terrain.

NB : Les prescriptions peuvent être différentes pour les métaux et le mercure (par exemple pour le flaconnage § 4.6.2).

Cas de la chlorophylle a :

La filtration est obligatoire avant l'analyse de la chlorophylle a. Elle devra être réalisée de préférence sur site si le personnel a suivi une formation adéquate ou à défaut, au laboratoire d'analyses quelques heures après l'échantillonnage.

L'échantillon devra être filtré, sur un filtre en fibre de verre ou en acétate de cellulose de $0,7 \mu\text{m}$ de porosité (type GF/F de Whatman)¹⁰.

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

Cas des phtalates :

Les phtalates sont des composés particulièrement difficiles à analyser en raison des multiples sources de contamination liées à l'utilisation des matériaux en plastique de façon générale. Le préleveur veillera donc à limiter au maximum tout contact de l'échantillon avec des matériaux ou matériel pouvant contaminer l'échantillon. Le port de gants en plastique de type latex n'est donc pas recommandé pour l'échantillonnage de ces composés (préférer l'utilisation de gants nitriles).

Il est recommandé de terminer l'échantillonnage des phtalates afin de maximiser le volume d'eau ayant circulé dans le matériel d'échantillonnage.

Une discussion spécifique entre préleveur et le laboratoire d'analyse est demandée dès que cette famille de paramètres doit être échantillonnée. Les éléments de discussion devront être communiqués au commanditaire sur demande par le laboratoire d'analyse.

7 Opérations d'échantillonnage de sédiment

7.1 Echantillonnage de sédiments

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

7.2 Constitution de l'échantillon de sédiment

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

¹⁰ Cemagref-INRA : Protocole standardisé d'échantillonnage, de conservation, d'observation et de dénombrement du phytoplancton en plan d'eau pour la mise en œuvre de la DCE – *septembre 2009, version 3.3.1* et NF T 90-117 : 1999 - Qualité de l'eau - Dosage de la chlorophylle a et d'un indice phéopigments - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire – décembre 1999

8 Traçabilité documentaire des opérations d'échantillonnage

L'ensemble des opérations de terrain sera consigné sur la fiche terrain échantillonnage plan d'eau¹¹. Un exemple de fiche d'échantillonnage pouvant être utilisé est présenté en annexe 1. D'autres informations demandées devront être intégrées dans la fiche terrain (limpidité, odeur, couleur, présence d'irisation, présence de mousses de détergents, présence de produits ligneux ou herbacés, présence de boues organiques etc.). L'ensemble des fiches d'échantillonnage sera remis au commanditaire à la fin de chaque campagne d'échantillonnage.

Les éléments suivants seront au minimum rapportés sur la fiche d'échantillonnage :

- Code national identifiant de la station (8 caractères) ;
- Code national du plan d'eau ;
- Nom du plan d'eau ;
- Nom du préleveur ;
- Date et heure d'échantillonnage ;
- Support ;
- Matériel d'échantillonnage (type, nature) ;
- Protocole d'échantillonnage ;
- Conditions météorologiques ;
- Mesures environnementales spécifiques (pH, conductivité, O₂ dissous, transparence au disque de Secchi, profondeur, température,...)
- Toute observation et commentaire utile pour interpréter les futurs résultats d'analyse (source de contamination observée lors de l'échantillonnage, les raisons de changement de lieu, ou de non réalisation).

Afin de garantir la pérennité du lieu d'échantillonnage et d'assurer la représentativité des résultats, le préleveur devra également réaliser des photos du point d'échantillonnage dans son environnement ainsi que du lieu exact d'échantillonnage d'eau.

9 Conservation et transport de l'échantillon

Les responsabilités concernant le transport des échantillons entre la station et le laboratoire d'analyses devront être clairement établies avant le début de la campagne. Dans tous les cas, une concertation étroite entre les différents intervenants doit être menée.

Les consignes liées au flaconnage (nature, volume, remplissage, maniement), à l'étiquetage, au conditionnement (réactifs, consignes particulières de rinçage des flacons notamment, ...), aux conditions de transport **sont de la responsabilité du laboratoire en charge des analyses et seront fournis aux préleveurs au minimum 3 semaines avant le début de la campagne de échantillonnage.**

Le laboratoire est notamment responsable des consignes de rinçage ou de non rinçage des flacons utilisés pour le conditionnement des échantillons. Uniquement en cas d'absence de consigne du laboratoire, il est demandé de rincer 3 fois les flacons avec l'eau du lieu d'échantillonnage.

¹¹ Une trame spécifique fiche terrain échantillonnage plan d'eau sera élaborée en 2011 à partir des retours d'expériences de l'essai d'intercomparaison plan d'eau

Ces consignes devront être validées par le commanditaire avant le démarrage de la campagne, et à chaque fois que des modifications y seront introduites.

Dès conditionnement et pendant toute la durée de l'acheminement jusqu'au laboratoire d'analyses, les échantillons devront être placés à l'obscurité, dans une enceinte isotherme propre, et équipée d'un système permettant de caler les flacons afin d'éviter qu'ils ne se cassent.

L'enceinte devra avoir été réfrigérée à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ préalablement à l'introduction des échantillons et être équipée du matériel nécessaire pour maintenir la température de l'enceinte frigorifique à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$. La température interne de l'enceinte devra être contrôlée pendant toute la durée du transport. Plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre enregistreur.... La méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence et sa performance devra être présentée dans l'offre. La température de l'enceinte sera contrôlée et enregistrée à l'arrivée au laboratoire et pourra être restituée sur demande au commanditaire.

Les fiches de terrain relatives aux opérations d'échantillonnage seront déposées dans chaque glacière sous pochette plastique étanche afin d'éviter la détérioration de celles-ci par l'humidité, ou saisies sous forme électronique et transférées le soir même au laboratoire d'analyses.

La prise en charge des échantillons par le laboratoire d'analyse, incluant les premières étapes analytiques (filtration, stabilisation, extraction,...) doit intervenir au plus tard le lendemain de l'opération d'échantillonnage. Une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si l'analyse de paramètres particulièrement sensibles (exemple composés organiques volatils) n'est pas demandée. Cette exigence impliquant fortement à la fois les préleveurs et le laboratoire, une concertation forte entre les deux parties devra être mise en place afin de respecter ce délai.

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

10 Comptes rendus des campagnes d'échantillonnage

Un compte-rendu de réalisation de tournée d'échantillonnage devra être faxé au commanditaire à l'issue de chaque tournée. Ce compte rendu devra être tenu à la disposition du commanditaire ou de tout organisme dûment mandaté par lui à tout moment et sur simple demande. Les originaux des comptes rendus de réalisation de tournée d'échantillonnage sont envoyés au commanditaire à l'issue de chaque période d'échantillonnage.

A l'issue de chaque campagne, le titulaire du marché remettra au commanditaire un tableau faisant apparaître de façon synthétique l'ensemble des échantillonnages de la campagne, avec pour chacun d'entre eux :

- le code et le nom du plan d'eau ;
- le code de l'échantillonnage ;
- la date et l'heure de l'échantillonnage ;
- la date et l'heure de réception des échantillons ;
- si l'échantillonnage a été effectué ou non ;
- le protocole d'échantillonnage ;
- la raison pour laquelle l'échantillonnage n'a pas été effectué ;
- des commentaires généraux (notamment les remarques que le titulaire du marché aura à formuler sur les fiches stations) ;
- les conditions de transport et de réception au laboratoire.

Le titulaire s'engage à faire valider par le commanditaire le modèle de tableau qu'il envisage de lui remettre.

Les résultats des mesures *in situ*, ainsi que les paramètres relatifs aux opérations d'échantillonnage seront rendus au commanditaire au format EDILABO.

Les fiches de terrain présentant de façon détaillée les conditions de l'échantillonnage sont tenues à disposition du commanditaire.

En outre, le titulaire devra compléter et mettre à jour les fiches signalétiques fournies lorsque nécessaire, à la suite de ses passages sur le terrain. Le cas échéant, il joindra un schéma d'accès au point de suivi. Afin de garantir la pérennité du lieu de l'échantillonnage et assurer la représentativité des résultats, le préleveur devra également réaliser des photos du point de suivi dans son environnement ainsi que du lieu exact de l'échantillonnage d'eau, dans le cas où celles-ci seraient absentes des fiches fournies par le commanditaire, ou encore seraient différentes de celles existantes.

Les corrections à apporter aux fiches stations devront être remontées à l'issue de chaque campagne au commanditaire.

11 Restitution

Le rendu des résultats, en particulier les date et heure de l'échantillonnage, devra être cohérent avec les identifiants fonctionnels du code d'échantillonnage attribué par le commanditaire : station, support d'échantillonnage, date début et délai de la période prévisionnelle de l'échantillonnage.

Lorsque le préleveur réel est différent de celui spécifié dans la demande, ce préleveur réel devra être précisé lors de la restitution au format EDILABO dans la balise spécifique <Prelevement/Preleveur> du fichier de résultats.

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

- La date et l'heure de l'échantillonnage, arrondie à la 10aine de minutes ;
- les mesures environnementales spécifiques du milieu concerné ;
- les commentaires liés à l'échantillonnage (difficultés observées au cours de l'échantillonnage pouvant induire un biais dans le résultat, les raisons de changement de lieu, ou de non réalisation) ;
- la date et heure de l'éventuelle filtration de l'échantillon (cas des métaux et métalloïdes, chlorophylle a - commémoratif 12) ;
- l'accréditation ou pas pour les opérations d'échantillonnage (matrice-méthode).

12 Hygiène et sécurité

Face à la diversité des milieux étudiés, chaque responsable d'activité (préparation de la campagne, échantillonnage, analyses) devra s'assurer que le personnel chargé de la réalisation de ces tâches est sensibilisé aux précautions nécessaires à prendre pour effectuer ces travaux afin de ne pas mettre en danger sa propre sécurité, sa santé ainsi que celles d'autrui.

En amont de toute intervention ou manipulation, le titulaire devra s'informer de la réglementation en vigueur en matière d'hygiène et de sécurité et s'y conformer.

Une attention particulière devra être apportée sur les risques liés à la transmission de maladies (tétanos, poliomyélite et leptospirose). L'organisme de médecine du travail auquel le titulaire est rattaché devra être consulté.

Lors des campagnes d'échantillonnage, il sera indispensable :

- d'avertir son entourage du circuit qui va être effectué dans la journée, avec les horaires approchés des différentes stations étudiées ;
- de sécuriser, le cas échéant, la zone d'échantillonnage en mettant en place des panneaux de signalisation ;
- de prévenir, notamment si la station de mesure se situe sur une propriété privée, le propriétaire ou le gestionnaire du site suffisamment longtemps avant l'intervention et d'établir si besoin un plan de prévention en conformité avec le décret 92-158 en matière d'hygiène et de sécurité au travail afin de garantir le bon déroulement des opérations (accessibilité, conditions de sécurité, etc.)
- d'informer le propriétaire ou gestionnaire du site ainsi que les autorités compétentes en matière de police de l'eau, en cas de pollution involontaire : les chutes d'objets ou les déversements de produits, les communications entre les différents points d'échantillonnage dans le cas de contamination de l'un d'entre eux.

Pour une bonne réalisation de ces mesures de sécurité, il est imposé au titulaire que chaque opération de terrain soit assurée par une équipe composée *a minima* de 2 personnes.

Le personnel devra disposer des Equipements de Protection Individuels adéquats (EPI : gants, lunettes, combinaisons, bottes, masques, casques, gilet, harnais etc....) et devra s'en équiper avant toute intervention et manipulation afin de prévenir les risques d'exposition à des matières toxiques ou pathogènes (ingestion, inhalation, contact avec la peau).

Le personnel devra faire usage de produits et savons bactéricides après chaque intervention et manipulation.

13 Liste des annexes

ANNEXE	Libellé
1	Fiche terrain échantillonnage plan d'eau ¹²

14 Autres documents

Les documents ci-dessous sont à prendre en considération.

TYPE	Libellé
Document	Méthodologie : Blanc de filtration – Blanc de matériel d'échantillonnage
Document	Proposition liste des éléments techniques à fournir par le titulaire du marché

¹² La fiche terrain Echantillonnage plan d'eau sera réalisée en 2011 suite aux retours de l'essai interlaboratoire plan d'eau

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

**Opérations d'échantillonnage
en eau souterraine**

*Version 2011
RECTIFICATIF*

TABLE DES MATIÈRES

DEFINITIONS	3
PRÉAMBULE.....	5
1 Prescriptions pour l'échantillonnage en eau souterraine	5
2 Personnel	6
3 Démarche Qualité et traçabilité	6
4 Préparation de la campagne.....	7
4.1 Demandes de prestations.....	7
4.2 Station de mesure	7
4.3 Organisation des campagnes.....	8
4.4 Flaconnage.....	9
4.5 Etiquetage des flacons.....	10
4.6 Matériel d'échantillonnage	10
5 Mesures physico-chimiques et hydrologiques de terrain	12
5.1 Mesures à réaliser	12
5.2 Appareillage.....	13
6 Opérations d'échantillonnage	14
6.1 Ouvrages sans pompe à demeure	14
6.2 Puits ou forages équipés de moyens de pompage.....	15
6.3 Sources	16
7 Conditionnement de l'échantillon.....	16
8 Traçabilité documentaire des opérations d'échantillonnage.....	18
9 Conservation et transport de l'échantillon	19
10 Comptes rendus des campagnes d'échantillonnage.....	19
11 Restitution	20
12 Hygiène et sécurité.....	21
Liste des annexes.....	22
13 Autres documents	22

DEFINITIONS

Les concepts et les définitions décrites ci-après sont issus des normes définies par le SANDRE relatives aux différentes thématiques abordées dans le cadre d'un suivi qualitatif des milieux naturels et de référentiels tels que directives, etc. Certaines définitions sont reprises et complétées dans les prescriptions techniques.

Blanc de filtration : Échantillon de contrôle destiné à vérifier l'absence de contamination liée à l'ensemble de l'opération de filtration.

Blanc solvants / matériel consiste en la vérification de l'absence de contamination au niveau de chacun des éléments constitutifs de la méthode globale : instruments et matériels de filtration, solvants d'extraction, instruments et matériels d'extraction, solvants de purification, solvants de conservation, instruments et matériels de purification ; instruments et matériels de reconcentration ; ambiances/environnement. C'est leur mise en œuvre rigoureuse qui permettra l'identification des sources de contamination et/ou interférences et leur maîtrise. Renouvelés dans le temps, ils permettent de s'assurer de la non dérive des conditions optimales de la méthode.

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

Campagne de mesure : Ensemble de prestations d'analyses réalisées dans le cadre d'un même réseau pour une période bien définie. Une commande de prestations peut regrouper une ou plusieurs campagne(s) de mesure. Une campagne de mesure regroupe une ou plusieurs tournée(s).

Commanditaire : Organisme public (Agences de l'eau, DIREN, DREAL) qui, par le biais d'un appel d'offre, sélectionne un titulaire à qui il attribue un marché. C'est l'émetteur de la demande.

Echantillon : Résultat d'un échantillonnage réalisé ou commandé par un commanditaire.

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

Paramètre : Grandeur ou substance mesurée. Chaque paramètre est codé de façon unique par le SANDRE.

Point d'échantillonnage (eau souterraine) : Point de connexion physique entre un dispositif de captage d'eau et une seule et unique entité hydrographique (cours d'eau, plan d'eau, eau souterraine). Au sein d'une station de mesure, lieu exact où est réalisé l'échantillonnage d'un support donné.

Prestataire (d'échantillonnage et/ou des analyses et/ou du transport) : Organisme sélectionné par le titulaire, qui sera chargé de réaliser une partie des prestations du marché demandé par le commanditaire.

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

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

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

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

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

PRÉAMBULE

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

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

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

Le titulaire devra s'appuyer sur les normes et / ou les guides en vigueur.

Le titulaire devra disposer de procédures écrites décrivant l'ensemble des activités présentées dans ce document et prendre connaissance des exigences en matière de démarche qualité (§ 3 : Démarche Qualité et Traçabilité).

Le titulaire devra respecter les réglementations en vigueur en matière d'hygiène et de sécurité (§ 12 : Hygiène et sécurité).

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

1 Prescriptions pour l'échantillonnage en eau souterraine

La bonne pratique de l'échantillonnage conditionne en très grande partie la fiabilité, la comparabilité des données de mesure et donc l'interprétation que l'on pourra en faire. Le titulaire prendra toutes les dispositions pour assurer la représentativité et l'intégrité des échantillons réalisés depuis l'extraction du milieu souterrain jusqu'au(x) laboratoire(s) d'analyses ;

Le titulaire veillera également à assurer une bonne coordination entre les opérations d'échantillonnage et les analyses de laboratoire. Cette coordination est particulièrement importante pour les étapes suivantes : respect des délais échantillonnage-analyse, respect des consignes relatives au flaconnage, conditionnement, conservation, transport, ...

Le prestataire d'échantillonnage devra s'appuyer sur les normes ou les guides en vigueur pour les opérations d'échantillonnage, ce qui implique à ce jour le respect de :

- la norme NF EN ISO 5667-3 « Qualité de l'eau – Échantillonnage - Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau » (*juin 2004*),
- les guides FD T90-523-3 « Qualité de l'Eau – Guide de échantillonnage pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement – Échantillonnage d'eau souterraine » (*janvier 2009*) et FD X31-615 « Qualité du sol – Méthode de détection et de caractérisation des pollutions – Prélèvements et échantillonnage des eaux souterraines dans un forage » (*décembre 2000*).

- le fascicule de documentation FD X31-615 « Qualité du sol – Méthode de détection et de caractérisation des pollutions – Prélèvements et échantillonnage des eaux souterraines dans un forage » (décembre 2000)

2 Personnel

Le titulaire s'engage à remplir sa mission à l'aide d'un personnel qualifié, tant en ce qui concerne l'échantillonnage lui-même que les mesures sur site. Les prescriptions techniques devront être lues et signées par chaque personnel participant aux opérations d'échantillonnage.

Le titulaire fournira au commanditaire :

- **à la remise de son offre** : la qualification, le nombre d'unités d'œuvre consacrées au marché ainsi que les éléments attestant de la compétence des opérateurs.
- **avant chaque campagne de mesure** : la liste détaillée du personnel impliqué dans la campagne et les éléments attestant de la compétence de ce personnel.

Pour des raisons de sécurité et de qualité des opérations, il est imposé au titulaire que chaque opération de terrain soit assurée par une équipe composée *a minima* de 2 préleveurs.

3 Démarche Qualité et traçabilité

Le titulaire précisera dans son offre les éléments de démarche qualité spécifiques aux opérations d'échantillonnage.

Le prestataire devra établir et disposer de procédures écrites détaillant l'organisation d'une campagne d'échantillonnage, le suivi métrologique des appareillages de terrain, les méthodes d'échantillonnage, les moyens mis en œuvre pour s'assurer de l'absence de contamination du matériel utilisé, le conditionnement et l'acheminement des échantillons jusqu'au laboratoire d'analyses. Toutes les procédures relatives à l'échantillonnage devront être accessibles au préleveur sur le terrain.

Les principales procédures devront être jointes à l'offre.

La traçabilité documentaire des opérations d'échantillonnage devra être assurée à toutes les étapes de la préparation de la campagne jusqu'à la restitution des données. En outre, le titulaire s'engage, à faire valider par le commanditaire la « fiche de terrain » qu'il met en place pour la réalisation des échantillonnages et le recueil des mesures et observations de terrain. Cette fiche devra inclure *a minima* les éléments de traçabilité cités dans le présent cahier des charges. Un exemple de fiche est donné en annexe « Fiche terrain échantillonnage eau souterraine ».

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

Le prestataire d'échantillonnage s'engagera à participer à toute intercomparaison organisée par le commanditaire dans le cadre de cette opération et/ou à un essai interlaboratoire spécifique organisé par un tiers sur un paramètre problématique.

Des contrôles pourront éventuellement être réalisés par le commanditaire ou par un organisme indépendant dûment mandaté par le commanditaire. Le prestataire en sera informé par courrier, le cas échéant. Ce contrôle portera sur la conformité des présentes prescriptions techniques et à l'offre du titulaire. Au terme de cette opération, une réunion d'échanges entre tous les acteurs permettra d'améliorer les différents dispositifs mis en place (protocoles d'échantillonnage, matériels, transport d'échantillons, transmission des données, plan d'assurance qualité PAQ, ...).

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

4 Préparation de la campagne

4.1 Demandes de prestations

Les demandes de prestations d'échantillonnage au format EDILABO précisant les stations à prélever et les périodes prévisionnelles d'échantillonnage, ainsi que les fiches signalétiques des stations (localisation précise, propriétaire, conditions d'accès, contact éventuel, contraintes particulières, ...) seront fournies par le commanditaire au titulaire avant l'engagement des prestations.

Les opérations d'échantillonnage seront regroupées en campagnes.

Au cours de l'élaboration du planning prévisionnel, le prestataire d'échantillonnage veillera notamment à conserver une cohérence d'ensemble dans ses campagnes.

Le commanditaire fournira la liste des contacts que le titulaire devra mettre à jour en cas de modification. La liste ainsi mise à jour devra être fournie au commanditaire sur demande et en fin de contrat.

4.2 Station de mesure

L'emplacement des stations de mesure a été déterminé par le commanditaire à partir entre autres de considérations liées à l'objectif du programme de mesure. C'est pourquoi, il est impératif que les prestataires d'échantillonnage opèrent au point exact préalablement défini. Cette localisation sera notamment précisée par le commanditaire en utilisant les coordonnées XY¹ (Lambert 93) au travers de la fiche signalétique station. Les préleveurs devront donc prendre toutes les dispositions pour s'assurer :

- au préalable de la cohérence des coordonnées et de la faisabilité des opérations demandées,
- que l'échantillonnage est réalisé au bon endroit (utilisation d'un GPS, exploitation des photos mises à disposition, lecture rigoureuse des observations inscrites sur les fiches signalétiques...).

Le préleveur relèvera les coordonnées de son point d'échantillonnage dans la projection Lambert 93. Il reportera ces coordonnées dans le « compte-rendu de réalisation de tournée d'échantillonnage » et dans la fiche terrain. Ces coordonnées seront fournies par le titulaire avec les résultats de mesures *in situ*. Il est impératif de renseigner cette fiche **avant** de procéder à la prise d'échantillon.

¹ Coordonnée X de la localisation de l'échantillonnage et Coordonnée Y de la localisation de l'échantillonnage - dictionnaire de donnée SANDRE Echanges LABORATOIRES-COMMANDITAIRES

En cas d'absence de la coupe de l'ouvrage dans la fiche station, le titulaire peut retrouver cette information à l'aide du code BSS sur le site <http://infoterre.brgm.fr>.

Sauf cas de force majeure, le prélèvement sera réalisé invariablement au même lieu et dans les mêmes conditions d'échantillonnage (profondeur, débit,...). Dans le cas contraire, le préleveur devra préciser où s'est fait le prélèvement et fournir les justifications.

- **Cas d'impossibilité de prélever :**

Dans le cas où un échantillonnage ne pourrait pas être effectué pour des raisons indépendantes de la volonté du prestataire d'échantillonnage, celui-ci contacte le commanditaire (voir PAQ) pour exposer le problème et recevoir éventuellement de nouvelles instructions pour l'échantillonnage. S'il n'y parvient pas, il note la date et l'heure de son passage, renseigne les paramètres environnementaux pertinents et les raisons de l'impossibilité de prélever dans le compte rendu de tournée d'échantillonnage.

- **Cas de la modification d'un point d'échantillonnage**

Face à une situation d'impossibilité d'échantillonnage aux coordonnées indiquées (travaux rendant impossible l'accès ou l'échantillonnage dans des conditions convenables de représentativité,...) le préleveur devra informer le commanditaire pour exposer le problème et recevoir de nouvelles instructions pour l'échantillonnage. S'il n'y parvient pas, il décidera de la modification la plus satisfaisante.

Toute modification, même mineure du point d'échantillonnage devra être mentionnée dans le compte - rendu de tournée d'échantillonnage. L'emplacement du nouveau point d'échantillonnage (coordonnées) et la méthode d'échantillonnage seront décrits et justifiés dans la fiche terrain échantillonnage eau souterraine.

Dans tous les cas, les choix (de ne pas prélever ou de déplacer temporairement le point d'échantillonnage) devront être expliqués et justifiés dans la fiche terrain et dans le « Compte-rendu de réalisation de tournée d'échantillonnage ».

Le préleveur devra informer le commanditaire par écrit sous un délai maximum de deux jours.

Le commanditaire informera, par écrit, le préleveur, des suites données (nouvel essai planifié, ...) et en cas de besoin en informera le prestataire d'analyses (nouveaux flacons...).

Les caractéristiques de l'ouvrage en termes de diamètre et de profondeur seront mesurées et restituées au commanditaire par l'intermédiaire de la fiche terrain.

4.3 Organisation des campagnes

Le titulaire est en charge de l'organisation des tournées et des campagnes d'échantillonnage en concertation et en accord avec le commanditaire. Il veillera notamment à conserver une cohérence d'ensemble dans ses campagnes (notamment localisation, etc). Il se chargera des **contacts nécessaires** avec le propriétaire du point de suivi pour l'accès au lieu d'échantillonnage lors de chaque campagne.

Le titulaire mettra à disposition du commanditaire, au travers d'un agenda partagé sur internet ou bien sous forme d'un tableur, un planning prévisionnel détaillé du programme d'échantillonnage (semaine de la tournée, localisation des stations, nombre de points d'échantillonnage/jour/hebdomadaire, type de matrice à prélever, temps de trajet entre les points d'échantillonnage/jour) conforme aux demandes EDILABO du commanditaire. Il devra être validé avec le commanditaire.

Sauf raison majeure, ce planning prévisionnel devra être respecté afin de conserver une même fréquence d'échantillonnage sur toute la période considérée.

Les campagnes seront établies suivant les demandes au format EDILABO du commanditaire et organisées par masse d'eau.

Il s'engagera à prélever exclusivement aux endroits indiqués, entre le lever et le coucher du soleil.

Il est impératif de prendre en considération le devenir des eaux résultant, notamment, du nettoyage des systèmes d'échantillonnage ou de la purge et d'avoir à l'esprit que l'eau souterraine est souvent utilisée comme ressource en eau destinée à l'alimentation humaine. Le titulaire devra établir et présenter au commanditaire avant chaque campagne d'échantillonnage, la méthodologie retenue pour l'évacuation des eaux de purge, de nettoyage etc.

Le titulaire veillera également en accord avec le commanditaire à définir un ordre de passage au cours de la campagne en fonction de la nature des eaux en allant de sites peu impactés vers des sites plus impactés, ceci afin de limiter les risques de contamination du matériel d'échantillonnage.

Les préleveurs, sur le terrain, devront disposer de moyen de communication leur permettant de joindre le commanditaire en cas de problème lors d'un échantillonnage.

4.4 Flaconnage

Les éléments de dialogue et de définition des responsabilités réciproques entre le prestataire des opérations d'échantillonnage et le laboratoire d'analyses devront être clairement définis dans l'offre.

Les flacons, les réactifs, le matériel nécessaires au conditionnement et les systèmes de filtration sur site (seringues, filtres, autres) devront être mis à la disposition des préleveurs par le laboratoire d'analyses *a minima* 3 semaines avant la date d'échantillonnage.

Le laboratoire d'analyses devra privilégier des flacons à large ouverture et avoir vérifié l'absence de polluant dans le contenant mis en œuvre par un blanc de flaconnage (par exemple selon NF X06-021 : Application de la statistique – Principes du contrôle statistique de lots – octobre 1991). Les flacons envoyés devront être clairement identifiés (§ 4.5 Etiquetage des flacons).

Des consignes spécifiques au maniement, au remplissage, au conditionnement, au transport et à l'identification des flacons devront également être fournies par le laboratoire d'analyses afin de faciliter l'utilisation des flacons. Les flacons contenant un agent de conservation devront être clairement identifiés (cette pratique n'est pas recommandée pour les métaux y compris le mercure).

Le prestataire d'échantillonnage devra s'assurer, à réception des flacons, de leur conformité en nombre, en type, de leur intégrité (propreté visuelle, fêlures, etc.), de leur identification (§ 4.5 : Etiquetage des flacons). Pour cela, il établira une fiche de réception qu'il transmettra au laboratoire d'analyses. Cette fiche de réception devra être renseignée en particulier avec les points listés ci-dessus. En cas de défaut, le prestataire d'échantillonnage avertira rapidement le laboratoire d'analyses et éventuellement le commanditaire. Il précisera la nature des anomalies constatées par le biais de la fiche de réception afin que celui-ci envoie le complément dans les meilleurs délais.

Le laboratoire est responsable des consignes de conditionnement des échantillons sur site et notamment des éventuelles consignes de rinçage des flacons.

4.5 Etiquetage des flacons

L'étiquetage sera réalisé par le laboratoire d'analyses à l'aide d'une étiquette stable et ineffaçable sur laquelle sont portées les données écrites permettant d'identifier facilement le contenant ainsi que les analyses à réaliser.

Les informations devant figurer sur chaque flacon fourni au prestataire d'échantillonnage sont au minimum les suivantes :

- Identification de la station et du site (Code BSS de la station (17 caractères) ou Code SISE-Eaux et PSV (transmises par les DDASS) s'il s'agit d'un ouvrage destiné à la consommation humaine (AEP)
- Nom de l'organisme préleveur
- Support
- Paramètres ou familles des paramètres
- Le cas échéant, présence et nature de l'agent de conservation
- Date et heure de l'échantillonnage
- Eventuellement le code de l'échantillonnage (si fourni dans la demande EDILABO ou la demande EXCEL)

L'ensemble des informations identifiant l'échantillon, devra être identique à celui porté dans le fichier comportant les résultats des analyses saisis par le laboratoire d'analyses.

Pour les informations complémentaires à renseigner sur le terrain, en particulier **date et heure d'échantillonnage, le code de l'échantillonnage** (si fourni dans la demande EDILABO ou la demande EXCEL), les feutres et les marqueurs contenant des solvants sont à proscrire afin d'éviter une contamination de l'échantillon.

4.6 Matériel d'échantillonnage

Le préleveur devra disposer du matériel lui permettant de réaliser les prestations en toute circonstance (groupe électrogène, pompes, préleveurs manuels, sondes destinées aux mesures physico-chimiques *in situ*...).

Le choix de l'outil d'échantillonnage dépend de plusieurs contraintes : protocole d'échantillonnage prévu, accessibilité du site, familles de paramètres.

Le matériel utilisé devra garantir l'absence d'interférence physico-chimique avec les paramètres à mesurer. La nature des matériaux du matériel d'échantillonnage sera notamment choisie en fonction de sa compatibilité avec les substances recherchées.

Avant chaque tournée, le matériel d'échantillonnage devra être préparé et conditionné selon le protocole de nettoyage défini.

Afin d'éviter la contamination d'un échantillon par les éventuels polluants d'un échantillonnage antérieur (contamination croisée), le matériel d'échantillonnage (pompe, préleveur) devra être rincé/nettoyé entre chaque mesure ou échantillonnage dans des forages différents. Ce nettoyage sera décrit dans l'offre. Il concerne tous les outils descendus dans le forage et tous les éléments d'outil ayant pu être en contact avec l'eau prélevée : les instruments de mesure du niveau piézométrique, les outils de mesure de la profondeur des forages, les sondes destinées aux mesures physico-chimiques *in situ*, les outils de purge et les outils d'échantillonnage des échantillons à analyser (y compris ficelles, câbles, corps de pompes et tuyauteries associées). Il peut être réalisé par tout procédé pertinent dont l'efficacité aura été préalablement démontrée et présentée au commanditaire.

Si la purge effectuée avant échantillonnage (§ 6) est réalisée avec la même pompe que celle utilisée pour l'échantillonnage, la purge est en général suffisante pour le rinçage de la pompe des tuyaux entre sites (hors sites fortement contaminés qui doivent faire l'objet de précautions particulières pour ce qui concerne la décontamination).

Dans tous les cas, les tuyaux devront être vidés après chaque site.

Le contact du tuyau d'échantillonnage avec le sol devra être évité autant que possible afin de limiter les risques de contamination. Par ailleurs le titulaire veillera à proscrire tout récipient ou flaconnage intermédiaire (favoriser le remplissage direct des flacons d'analyse à la sortie du tuyau ou robinet). En cas d'utilisation de matériel intermédiaire, il est impératif que le matériel soit rincé avec l'eau à analyser avant tout échantillonnage.

Un blanc de matériel d'échantillonnage pour les eaux est fortement conseillé (fréquence et type de substances à déterminer par le prestataire). Il pourra être réalisé sur le terrain ou au laboratoire avec de l'eau exempte de contaminants selon le document Méthodologie « Blanc de filtration – Blanc de matériel d'échantillonnage ».

Dans le cas où un blanc de matériel d'échantillonnage n'est pas réalisé systématiquement, le commanditaire, suite à une suspicion de contamination pour un ou plusieurs paramètres, pourra imposer au titulaire de réaliser un blanc de matériel d'échantillonnage sur ces paramètres lors de la campagne suivante.

Pour les métaux, si la filtration à 0,45 µm est réalisée sur site, un blanc de filtre devra également être réalisé. Une méthodologie est proposée dans le document « Méthodologie blanc de filtration – blanc de matériel d'échantillonnage ». Il est exigé de réaliser régulièrement des blancs de filtration pour les métaux lors des opérations d'échantillonnage (filtration sur site). La fréquence sera définie dans l'offre du prestataire.

Afin de limiter le risque de contamination croisée entre ouvrages successivement échantillonnés, en particulier en ce qui concerne les éléments traces tels que métaux, COV ou encore phytosanitaires, on respectera les consignes suivantes :

- cas de l'utilisation d'une pompe d'échantillonnage : si la pompe de purge n'est pas utilisée pour l'échantillonnage, la pompe d'échantillonnage devra être soigneusement décontaminée entre chaque ouvrage échantillonné (ces opérations seront réalisées conformément à la description que le titulaire en a donné dans son offre), ou à défaut rincée très soigneusement en la faisant pomper l'eau du forage pendant au moins 15 minutes avant l'échantillonnage.
- cas de l'utilisation d'un matériel d'échantillonnage autre qu'une pompe : ce matériel devra être soigneusement décontaminé entre chaque ouvrage échantillonné (ces opérations seront réalisées conformément à la description que le titulaire en a donné dans son offre).

Il est fortement recommandé durant l'ensemble des opérations d'échantillonnage de limiter les matériels intermédiaires afin de diminuer les contaminations (favoriser le remplissage direct des flacons d'analyse à la sortie du tuyau ou robinet). En cas d'utilisation de matériel intermédiaire il est impératif que ce matériel soit rincé avec l'eau à analyser avant tout échantillonnage.

4.6.1 Matériaux destinés à l'échantillonnage d'eau

La nature des matériaux du matériel d'échantillonnage sera notamment choisie en fonction de sa comptabilité avec les substances recherchées.

Les matériaux utilisés devront garantir l'absence d'interférence physico-chimique avec les paramètres à mesurer.

Le prestataire d'échantillonnage doit sélectionner le matériel d'échantillonnage en respectant les consignes ci-dessus et la norme NF EN ISO 5667-3.

4.6.2 Flaconnage destiné à l'échantillonnage d'eau

Le choix des contenants mis en œuvre sont de la responsabilité du laboratoire en charge des analyses. Ces flaconnages devront respecter les méthodes officielles en vigueur, spécifiques aux paramètres à analyser et/ou à la norme NF EN ISO 5667-3². Les biais constatés lors de l'essai sur site « Essai national sur site du 26 juin 2007³ » repris dans la note DRC-08-95687-09117B⁴ ont conduit aux exigences suivantes (Tableau 1) :

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

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

Légende :

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

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

5 Mesures physico-chimiques et hydrologiques de terrain

5.1 Mesures à réaliser

Les paramètres physico-chimiques présentés dans le Tableau 2 seront systématiquement mesurés sur site lors de chaque échantillonnage. La mesure de ces paramètres servira également à déterminer la fin de purge et donc le début de la phase d'échantillonnage. Les mesures se feront par immersion des sondes dans le fluide en alimentation continue. Afin de limiter les perturbations sur les mesures des paramètres, l'écoulement devra se faire de façon non turbulente et en évitant tout contact avec l'atmosphère (notamment pour les paramètres oxygène dissous et potentiel redox). En cas

² La norme NF EN ISO 5667-3 : 2004 est un guide de Bonne Pratique. Quand des différences existent entre la norme NF EN ISO 5667-3 et la norme analytique spécifique à la substance, ce sont les prescriptions de la norme analytique qui prévalent toujours.

³ Impact des opérations de échantillonnages sur la variabilité des résultats d'analyse – Essai national sur site du 26 juin 2007 : DRC-07-86076-16167B

⁴ Comparabilité des pratiques d'échantillonnages - Exercice d'intercomparaison sur les opérations d'échantillonnages ponctuels DRC-08-95687-09117B accessible sur le site <http://www.aquaref.fr/>

d'impossibilité de réaliser la mesure dans le fluide en alimentation continue (analyse en conditions statiques dans un bécher) ce point sera précisé dans la fiche terrain.

Tableau 2 : Paramètres sur site à mesurer dans une eau souterraine

Nom du paramètre	Code SANDRE	Unité	Code SANDRE unité
Température de l'eau	1301	°C	27
pH	1302	Unité pH	264
Conductivité à 25°C	1303	µS/cm	147
Potentiel d'oxydoréduction (E _H) [*]	1330	mV H ⁺ /H ₂	476
Oxygène dissous	1311	mg(O ₂)/l	175

*E_H : le potentiel de référence sera le potentiel de l'électrode standard hydrogène H⁺/H₂

La mesure du niveau piézométrique sera systématiquement réalisée avant pompage ainsi que, dans la mesure du possible la mesure de la profondeur totale de l'ouvrage (Tableau 3). Ces deux mesures devront être effectuées le plus précisément possible (± 1 cm) par rapport à un point de référence.

Le niveau pris comme référence (haut du tubage par exemple ou tout autre point fixe pérenne dans le temps) ainsi que les résultats de l'ensemble des mesures devront être déterminés pour chaque opération d'échantillonnage et consignés très précisément sur la fiche terrain « échantillonnage eau souterraine » (une photo de l'ouvrage indiquant le repère choisi ou bien la réalisation d'un schéma est recommandée).

Tableau 3 : Autre paramètre à mesurer dans une eau souterraine

Nom du paramètre	Code SANDRE	Unité	Code SANDRE unité
Niveau piézométrique	1689	m	111

Les mesures sur site, ainsi que les paramètres environnementaux seront rendus au commanditaire au format EDILABO.

5.2 Appareillage

Le titulaire devra disposer de procédures de vérification et d'étalonnage pour l'ensemble des appareillages de terrain. Ces procédures devront être accessibles aux préleveurs sur le terrain.

Les instruments de mesure pour les contrôles *in situ* devront être raccordés aux étalons nationaux :

- Température de l'eau : le raccordement aux étalons nationaux devra être assuré par la détention d'un thermomètre ou sonde étalonnée par un organisme accrédité « COFRAC étalonnage », et l'existence d'une procédure de raccordement des instruments de mesure de la température à cet étalon.
- pH et conductivité : le raccordement devra être démontré :

- par l'existence d'une procédure de traçabilité du mesurage des instruments de mesure du pH et de la conductivité aux solutions étalon raccordées.
- par la mise à disposition de solutions étalons pH et conductivité comportant un certificat d'étalonnage (solutions étalons en sachet à usage unique) aux préleveurs sur le terrain.

Les instruments de mesure devront être étalonnés *a minima* une fois par semaine et vérifiés *a minima* en début et en fin de journée d'échantillonnage. L'ensemble de ces contrôles devra être enregistré. Ces vérifications permettront de maîtriser une dérive éventuelle des appareils au cours du temps.

Le préleveur devra prévoir des sondes de rechange en nombre suffisant en cas d'incident de fonctionnement ou de casse. Elles devront être conditionnées et étalonnées avant utilisation.

Les résultats de ces opérations (contrôle métrologique des appareils de terrain, gestion des solutions d'étalonnage) devront être enregistrés, conservés et tenus à disposition du commanditaire.

6 Opérations d'échantillonnage

6.1 Ouvrages sans pompe à demeure

La purge de l'ouvrage sera réalisée comme décrit au § 4.6 du guide FD T90-523-3. Par défaut la stabilisation des paramètres physico-chimiques de terrain sera considérée comme le critère principal de fin de purge et de début des opérations d'échantillonnage proprement dites. En parallèle, il est demandé par défaut de respecter un nombre minimum de volume de la colonne d'eau fixé à 2-3 pour le volume de purge. Dans des cas exceptionnels (forages très profonds, puits...), on pourra se contenter de vérifier la stabilité des paramètres physico chimiques (cf. les critères de stabilité par défaut ci-dessous).

En phase de purge et d'échantillonnage, la pompe sera positionnée au niveau de l'aquifère à prélever. Elle sera positionnée entre la moitié et le tiers inférieur de la zone crépinée. Le préleveur vérifiera que ce critère n'entraîne pas une position trop proche du fond du puits. Une distance minimale de 1 à 2 m au dessus du fond devra être respectée. A défaut d'information sur la profondeur de l'aquifère à prélever ou de la position de la zone crépinée, la pompe sera positionnée au tiers inférieur de la colonne d'eau. Dans la mesure du possible et afin de garantir des données harmonisées, la pompe sera toujours placée à la même position pour des campagnes successives.

Le niveau piézométrique dynamique sera régulièrement suivi durant les phases de purge. Sauf cas particulier, il est demandé d'adapter le débit de purge afin que le rabattement soit le plus faible possible et constant. Le titulaire devra disposer du matériel adapté (utilisation de pompe à débit variable). Un minimum de 3 mesures du niveau sera effectué pendant la purge (incluant une mesure en fin de purge). Ces mesures seront consignées dans la fiche de terrain ainsi que le rabattement maximal.

Le débit de purge sera mesuré par exemple avec un récipient gradué (seau, éprouvette, ...) et un chronomètre. Ce débit sera renseigné dans le bordereau d'échantillonnage.

En phase de purge, les paramètres physico-chimiques suivants seront suivis : pH, conductivité, température, oxygène dissous, potentiel rédox (E_H). Sauf impossibilité technique liée par exemple à un assèchement de l'ouvrage, le critère de fin de purge et de début d'échantillonnage sera prioritairement la stabilisation des paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, température). Une attention particulière sera apportée à la vérification de cette stabilisation.

Les critères de stabilité par défaut seront les suivants :

- Pour le pH : 0,05 U pH
- Pour la température : 0,2°C
- Pour la conductivité : 5% si inférieur à 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 2% si inférieur à 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 1% si supérieur à 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La stabilité sera jugée sur la base de 3 mesures « identiques » (cf les critères de stabilité ci-dessus) sur un intervalle de 10 minutes. (Cette stabilité est vérifiée en phase de purge en maintenant les conditions de purge constantes).

Les résultats de mesures et notamment ceux indiquant la stabilisation seront reportés dans les bordereaux d'échantillonnage. Dans le cas où ces critères ne pourraient être respectés, ceci devra être consigné dans ce bordereau d'échantillonnage.

Durant la phase d'échantillonnage (remplissage des flacons) le débit de pompage sera réduit afin notamment de limiter les biais liés à l'échantillonnage des substances volatiles et semi-volatiles.

6.2 Puits ou forages équipés de moyens de pompage

Sur les points d'échantillonnage, le titulaire aura comme souci de prélever une eau brute non traitée, la plus représentative de la ressource captée.

Pour les captages destinés à l'alimentation en eau potable (AEP), l'échantillonnage devra donc être effectué à l'amont de tout traitement. En cas d'impossibilité, les échantillonnages se feront après l'arrêt de ces traitements pendant une durée suffisante pour ne pas interférer avec les analyses. En cas de chloration, l'absence de chlore sera contrôlée par une mesure du taux de chloration afin de vérifier :

- que la chloration a été arrêtée suffisamment tôt ;
- qu'il n'y a eu de confusion entre le robinet de prise d'eau brute et celui de prise après traitement ;
- ou que la station n'est pas chlorée à la crépine.

L'objectif est l'absence de chlore dans l'échantillon. En cas d'impossibilité, il est demandé d'essayer d'obtenir une concentration en chlore total inférieur à 0,05 mg/l. La mesure de chlore devra être restituée dans la fiche terrain.

Cette mesure a pour finalité d'éviter des erreurs lors de l'interprétation des résultats. En cas d'impossibilité de prélever de l'eau brute, l'échantillonnage d'eau chlorée devra faire l'objet d'une attention particulière dans le rendu des résultats d'analyses concernant les paramètres sensibles à la présence de chlore. Les consignes du laboratoire en charge des analyses peuvent contenir certaines préconisations d'ajouts de réactifs en cas de présence connue de chlore dans les échantillons (ajout de thiosulfate de sodium dans certains cas). **Après accord du laboratoire**, on pourra par exemple, dans certains cas, ajouter 80 mg de thiosulfate de sodium par litre d'eau. Ce réactif est décrit dans quelques normes d'analyse de polluants organique en cas d'échantillonnage d'eaux chlorés afin d'éliminer le chlore résiduel. **Dans tous les cas, c'est le laboratoire qui doit indiquer au préleveur comment faire.** Idéalement cette opération doit être réalisée sur le terrain. Lors des échanges entre le laboratoire et le titulaire, cet aspect technique devra être évoqué.

Les consignes de purge de l'ouvrage et de suivi des paramètres physico-chimiques décrites pour les ouvrages sans pompe à demeure s'appliquent également. Cependant, les consignes de purge décrites en § 6.1 (ouvrage sans pompe à demeure) doivent être adaptées car l'eau de ces ouvrages

est en général régulièrement renouvelée. On veillera uniquement à purger tout le système de robinetterie et de stabiliser les paramètres physico-chimiques.

Pour les ouvrages utilisés : l'échantillonnage sera effectué après un fonctionnement d'environ 10 à 30 minutes de la pompe, selon le débit d'exploitation quotidien. Si l'ouvrage est exploité quotidiennement, un piquage directement sur la colonne d'exhaure peut être utilisé sans pompage de nettoyage (s'il s'agit d'un robinet dans un local technique, il faudra laisser couler l'eau quelques minutes avant la prise d'échantillon). En outre, le préleveur devra être particulièrement attentif à la position de ce piquage. Ce dernier devra être en amont de la chloration ou tout autre traitement.

Pour les ouvrages non ou peu utilisés : les échantillonnages seront réalisés dans les mêmes conditions de stabilisation des paramètres physico chimiques que ceux décrits pour les ouvrages sans pompe à demeure.

Si l'ouvrage n'a pas d'équipement d'exhaure, le préleveur installera une pompe fournie par lui pour échantillonnage et appliquera les consignes du paragraphe 6.1 dans la mesure du possible.

Pour les ouvrages de captage n'autorisant pas un échantillonnage ailleurs que dans l'ouvrage lui-même : l'échantillonnage se fera alors par préleveur à clapet descendu directement dans le puits à un niveau égal à la moitié de la colonne d'eau dans l'ouvrage (éviter les 20 premiers centimètres). L'échantillonnage sera effectué, si possible, avec la pompe du forage en fonctionnement.

6.3 Sources

L'échantillonnage se fera au plus près de l'émergence. Le débit au moment de l'échantillonnage doit être évalué dans la mesure du possible.

Si la source est captée, on se reportera aux principales recommandations définies dans le paragraphe 6.2 : Puits ou forage équipé de moyens de pompage.

Dans les autres cas (bouillonnement par exemple), ce type d'échantillonnage pouvant être assimilable à un échantillonnage en cours d'eau, il sera effectué en se référant aux guides suivants :

- Guide Technique du prélèvement en rivière : « Le prélèvement d'échantillons en rivière – Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques » Agence de l'eau Loire Bretagne (novembre 2006)⁵.
- Guide AFNOR FDT 90-523-1 « Qualité de l'Eau – Guide de échantillonnage pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement – Prélèvement d'eau naturelle » (février 2008)

7 Conditionnement de l'échantillon

Le conditionnement des échantillons devra être réalisé loin de toute source de contamination (moteur du véhicule du préleveur arrêté, gaz échappement de voiture, cigarette, réseau routier, échappement d'un groupe électrogène, ou autre source de contamination potentielle...). Le port de gants « nitriles » est fortement recommandé pour les opérations de constitution des échantillons.

Le remplissage du flaconnage fourni par le laboratoire d'analyses se fera sans matériel intermédiaire.

⁵ Accessible sous http://www.eau-loire-bretagne.fr/espace_documentaire/documents_en_ligne/guides_milieux_aquatiques//Guide_prelevement.pdf/

Le flaconnage devra être rempli avec précaution en évitant le barbotage et l'emprisonnement d'air à la fermeture.

Les échantillons seront placés dans les flacons fournis par le laboratoire d'analyses, clairement identifiés.

Un ordre de remplissage des flacons sera à respecter :

1. Remplissage des flacons destinés à la mesure des paramètres volatils – paramètres sensibles au dégazage et devant être analysés sous 24 heures ;
2. Remplissage des flacons pour lesquels une filtration sur le terrain est indispensable (métaux) ;
3. Remplissage des autres flacons dans un ordre aléatoire.

Cas des composés volatils : Des précautions particulières sont à mettre en œuvre afin d'éviter la perte par dégazage. L'homogénéisation du volume prélevé est à proscrire. Remplir lentement le flacon en évitant toute perturbation. Dans tous les cas, respecter les consignes fournies par le laboratoire d'analyse.

Cas des métaux⁶ :

En cas d'analyse des métaux dissous, la filtration à 0,45 µm est obligatoire avant l'analyse de ces paramètres. Elle devra être réalisée de préférence sur site si le personnel a suivi une formation adéquate ou à défaut, au laboratoire d'analyses le lendemain de l'échantillonnage. Dans ce cas, le flacon devra être rempli à ras bord dès l'échantillonnage et jusqu'à la filtration.

Dans tous les cas, l'opération de filtration et de conditionnement devra être maîtrisée et ne pas apporter de contamination. Des contrôles qualité sont demandés afin de montrer l'absence de contamination liée à cette étape. Notamment en cas de filtration sur le terrain, la réalisation d'un « blanc de filtration » est exigée.

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

Si la filtration est réalisée sur le terrain, le filtrat obtenu devra être stabilisé à l'acide de qualité adaptée à la limite de quantification (LQ) visée. Une fois acidifié, le transport de l'échantillon peut être réalisé à température ambiante.

La qualité de l'acide sera définie par le laboratoire d'analyses afin de sélectionner l'acide répondant aux exigences de la LQ visée.

Si la filtration n'est pas réalisée sur site, l'échantillon sera transporté en glacière à 5 ± 3°C et filtré dès réception au laboratoire, au plus tard le lendemain de l'échantillonnage.

L'heure d'échantillonnage sera l'heure de mesure des paramètres physico chimiques de terrain.

NB : Les prescriptions peuvent être différentes pour les métaux et le mercure (par exemple pour le flaconnage § 4.6.2).

Cas des phtalates :

Les phtalates sont des composés particulièrement difficiles à analyser en raison des multiples sources de contamination liées à l'utilisation des matériaux en plastique de façon générale. Le préleveur veillera donc à limiter au maximum tout contact de l'échantillon avec des matériaux ou matériel

⁶ Les travaux prévus par AQUAREF en 2010 permettront de statuer en 2011 sur l'endroit où devra être réalisée la filtration (sur site ou au laboratoire).

pouvant contaminer l'échantillon. Le port de gants en plastique de type latex n'est donc pas recommandé pour l'échantillonnage de ces composés (préférer l'utilisation de gants nitriles).

Il est recommandé de terminer l'échantillonnage des phtalates afin de maximiser le volume d'eau ayant circulé dans le matériel d'échantillonnage.

Une discussion spécifique entre préleveur et le laboratoire d'analyse est demandée dès que cette famille de paramètres doit être échantillonnée. Les éléments de discussion devront être communiqués au commanditaire sur demande par le laboratoire d'analyse.

8 Traçabilité documentaire des opérations d'échantillonnage

L'ensemble des opérations de terrain sera consigné sur la fiche terrain échantillonnage eau souterraine. Un exemple de fiche d'échantillonnage pouvant être utilisé dans le cas des ouvrages sans pompe à demeure et dans le cas des puits ou forages équipés de moyens de pompage est présenté dans le guide FD T90-523-3. D'autres informations demandées dans le cadre de ce document devront être intégrées à la fiche de terrain. Pour le cas, où l'échantillonnage se fait directement au fil de l'eau (sources), l'exemple de fiche d'échantillonnage présenté dans le guide « FD T90-523-1 – annexe A pourra être mis en œuvre. L'ensemble des fiches d'échantillonnage sera remis au commanditaire à la fin de chaque campagne d'échantillonnage ».

Les éléments suivants seront au minimum rapportés sur la fiche d'échantillonnage :

- Nom et code de la station ;
- Coordonnées GPS ;
- Code de l'échantillonnage (si disponible) ;
- Nom du préleveur ;
- Date et heure de début et de fin de l'échantillonnage ;
- Conditions météorologiques ;
- Type d'ouvrage (piézomètre, AEP, ...) ;
- Nature du tubage (PVC, acier,...) ;
- Profondeur et diamètre de l'ouvrage ;
- Niveau piézométrique (en précisant le niveau de référence) et volume de la colonne d'eau.
- Type de pompe utilisé pour la purge ;
- Position de la pompe pendant la purge et débit de purge ;
- Heure de début et de fin de purge ;
- Volume de purge et rapport volume de purge / volume de colonne d'eau ;
- Type de pompe d'échantillonnage (si différent de la pompe de purge) et type de tuyau utilisé ;
- Débit d'échantillonnage ;
- Position de la pompe pendant l'échantillonnage ;
- Résultats des mesures de paramètres physico chimiques (pH, conductivité, O₂ dissous, E_H et température) et résultats du suivi de ces paramètres pendant la purge.
- Toute observation et commentaire utile pour interpréter les futurs résultats d'analyse (source de contamination observée lors de l'échantillonnage, les raisons de changement de lieu, ou de non réalisation).

Afin de garantir la pérennité du lieu d'échantillonnage et d'assurer la représentativité des résultats, le préleveur devra également réaliser des photos du point d'échantillonnage dans son environnement ainsi que du lieu exact d'échantillonnage d'eau.

9 Conservation et transport de l'échantillon

Les responsabilités concernant le transport des échantillons entre la station et le laboratoire d'analyses devront être clairement établies avant le début de la campagne. Dans tous les cas, une concertation étroite entre les différents intervenants doit être menée.

Les consignes liées au flaconnage (nature, volume, remplissage, maniement), à l'étiquetage, au conditionnement (réactifs, consignes particulières de rinçage des flacons notamment, ...), aux conditions de transport **sont de la responsabilité du laboratoire en charge des analyses et seront fournis aux préleveurs au minimum 3 semaines avant le début de la campagne d'échantillonnage.**

Le laboratoire est notamment responsable des consignes de rinçage ou de non rinçage des flacons utilisés pour le conditionnement des échantillons. Uniquement en cas d'absence de consigne du laboratoire, il est demandé de rincer 3 fois les flacons avec l'eau du lieu d'échantillonnage.

Ces consignes devront être validées par le commanditaire avant le démarrage de la campagne, et à chaque fois que des modifications y seront introduites.

Dès conditionnement et pendant toute la durée de l'acheminement jusqu'au laboratoire d'analyses, les échantillons devront être placés à l'obscurité, dans une enceinte frigorifique propre, et équipée d'un système permettant de caler les flacons afin d'éviter qu'ils ne se cassent.

L'enceinte devra avoir été réfrigérée à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ préalablement à l'introduction des échantillons et être équipée du matériel nécessaire pour maintenir la température de l'enceinte frigorifique à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$. La température interne de l'enceinte devra être contrôlée pendant toute la durée du transport. Plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre enregistreur.... La méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence et sa performance devra être présentée dans l'offre. La température de l'enceinte sera contrôlée et enregistrée à leur arrivée au laboratoire et pourra être sur demande restituée au commanditaire.

Les fiches de terrain relatives aux opérations d'échantillonnage seront déposées dans chaque glacière sous pochette plastique étanche afin d'éviter la détérioration de celles-ci par l'humidité, ou saisies sous forme électronique et transférées le soir même au laboratoire d'analyses.

La prise en charge des échantillons par le laboratoire d'analyse, incluant les premières étapes analytiques (filtration, stabilisation, extraction,...) doit intervenir au plus tard le lendemain de l'opération d'échantillonnage. Une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si l'analyse de paramètres particulièrement sensibles (exemple composés organiques volatils) n'est pas demandée. Cette exigence impliquant fortement à la fois les préleveurs et le laboratoire, une concertation forte entre les deux parties devra être mise en place afin de respecter ce délai.

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

10 Comptes rendus des campagnes d'échantillonnage

Un compte-rendu de réalisation de tournée d'échantillonnage devra être faxé au commanditaire à l'issue de chaque tournée. Ce compte rendu devra être tenu à la disposition du commanditaire ou de tout organisme dûment mandaté par lui à tout moment et sur simple demande. Les originaux des

comptes-rendus de réalisation de tournée d'échantillonnage sont envoyés au commanditaire à l'issue de chaque période d'échantillonnage.

A l'issue de chaque campagne, le titulaire du marché remettra au commanditaire un tableau faisant apparaître de façon synthétique l'ensemble des échantillonnages de la campagne, avec pour chacun d'entre eux :

- le code et le nom de la station ;
- le code de l'échantillonnage ;
- la date et l'heure d'échantillonnage ;
- la date et l'heure de réception des échantillons ;
- si l'échantillonnage a été effectué ou non ;
- le protocole d'échantillonnage ;
- la raison pour laquelle l'échantillonnage n'a pas été effectué ;
- des commentaires généraux (notamment les remarques que le titulaire du marché aura à formuler sur les fiches stations).

Le titulaire s'engage à faire valider par le commanditaire le modèle de tableau qu'il envisage de lui remettre.

Les résultats des mesures in situ, ainsi que les paramètres relatifs aux opérations d'échantillonnage seront rendus au commanditaire au format EDILABO.

Les fiches de terrain présentant de façon détaillée les conditions de l'échantillonnage sont tenues à disposition du commanditaire.

Dans le cas où l'exploitation d'un ouvrage serait définitivement arrêtée, les préleveurs devront systématiquement se renseigner sur les raisons de cet abandon et s'assurer que le volume de la colonne à renouveler soit connu afin d'avoir une estimation du temps à consacrer pour la réalisation des échantillonnages suivants.

En outre, le titulaire devra compléter et mettre à jour les fiches signalétiques fournies lorsque nécessaire, à la suite de ses passages sur le terrain et des contacts qu'il aura établis. Le cas échéant, il joindra un schéma d'accès au point de suivi. Afin de garantir la pérennité du lieu d'échantillonnage et d'assurer la représentativité des résultats, le préleveur devra également réaliser des photos du point de suivi dans son environnement ainsi que du lieu exact de l'échantillonnage d'eau, dans le cas où celles-ci seraient absentes des fiches fournies par le commanditaire, ou encore seraient différentes de celles existantes.

Les corrections à apporter aux fiches stations devront être remontées à l'issue de chaque campagne au commanditaire.

11 Restitution

Le rendu des résultats, en particulier les date et heure d'échantillonnage, devra être cohérent avec les identifiants fonctionnels du code d'échantillonnage attribué par le commanditaire : station, support d'échantillonnage, date début et délai de la période prévisionnelle d'échantillonnage.

Lorsque le préleveur réel est différent de celui spécifié dans la demande, ce préleveur réel devra être précisé lors de la restitution au format EDILABO dans la balise spécifique <Prelevement/Preleveur> du fichier de résultats.

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

- la date et l'heure d'échantillonnage, arrondie à la 10aine de minutes ;
- les mesures environnementales spécifiques du milieu concerné ;
- les commentaires échantillonnage (difficultés observées au cours de l'échantillonnage pouvant induire un biais dans le résultat, les raisons de changement de lieu, ou de non réalisation) ;
- la date et heure de l'éventuelle filtration de l'échantillon (cas des métaux et métalloïdes, chlorophylle a - commémoratif 12) ;
- l'accréditation ou pas pour les opérations d'échantillonnage (matrice-méthode).

12 Hygiène et sécurité

Face à la diversité des milieux étudiés, chaque responsable d'activité (préparation de la campagne, échantillonnage, analyses) devra s'assurer que le personnel chargé de la réalisation de ces tâches est sensibilisé aux précautions nécessaires à prendre pour effectuer ces travaux afin de ne pas mettre en danger sa propre sécurité, sa santé ainsi que celles d'autrui.

En amont de toute intervention ou manipulation, le titulaire devra s'informer de la réglementation en vigueur en matière d'hygiène et de sécurité et s'y conformer.

Une attention particulière devra être apportée sur les risques liés à la transmission de maladies (tétanos, poliomyélite et leptospirose). L'organisme de médecine du travail auquel le titulaire est rattaché devra être consulté.

Lors des campagnes d'échantillonnage, il sera indispensable :

- d'avertir son entourage du circuit qui va être effectué dans la journée, avec les horaires approchés de présence sur les différentes stations étudiées ;
- de sécuriser, le cas échéant, la zone d'échantillonnage en mettant en place des panneaux de signalisation ;
- de prévenir, notamment si la station de mesure se situe sur une propriété privée, le propriétaire ou le gestionnaire du site suffisamment longtemps avant l'intervention et d'établir si besoin un plan de prévention en conformité avec le décret 92-158 en matière d'hygiène et de sécurité au travail afin de garantir le bon déroulement des opérations (accessibilité, conditions de sécurité, etc.)
- d'informer le propriétaire ou gestionnaire du site ainsi que les autorités compétentes en matière de police de l'eau, en cas de pollution involontaire : les chutes d'objets ou les déversements de produits, les communications entre les différents points d'échantillonnage dans le cas de contamination de l'un d'entre eux.

Pour une bonne réalisation de ces mesures de sécurité, il est imposé au titulaire que chaque opération de terrain soit assurée par une équipe composée a minima de 2 personnes.

Le personnel devra disposer des Equipements de Protection Individuels adéquats (EPI : gants, lunettes, combinaisons, bottes, masques, casques, etc...) et s'en équiper avant toute intervention et manipulation afin de prévenir les risques d'exposition à des matières toxiques ou pathogènes (ingestion, inhalation, contact avec la peau). Le personnel devra faire usage de produits et savons bactéricides après chaque intervention et manipulation.

Liste des annexes

ANNEXE	Libellé
1	Fiche terrain échantillonnage eau souterraine

13 Autres documents

Les documents ci-dessous sont à prendre en considération.

TYPE	Libellé
Document	Méthodologie Blanc de filtration – Blanc de matériel d'échantillonnage
Document	Proposition liste des éléments techniques à fournir par le titulaire du marché

Date	Nom préleveur	Société
------	---------------	---------

Situation et caractéristique de la station

Identification station :	Code BSS :
Commune :	Nature (AEP, PZ, ...)
Lieu-dit :	Aquifère :
Département :	Usage :

Caractéristique de l'ouvrage

Profondeur (m)	Nature tubage
Longueur et position de crépine (sommet base)	Diamètre (mm)

Piézométrie

Niveau piézométrique (m)	Point de référence
Volume colonne d'eau	(faire un schéma si besoin)

Purge

Profondeur de pompe	m	
Durée de purge (heure début et heure fin)		
Sans pompe à demeure (et remplir le tableau ci-dessous)		
Méthode de purge (type de pompe, tuyaux, ...)		
Débit de purge :	m ³ /h	Durée de purge : min
Niveau dynamique final :	m	Renouvellement (x fois le v d'eau)

Avec Pompe à demeure (et remplir le tableau ci-dessous)

Débit de pompage :	m ³ /h	
Durée du pompage avant prélèvement :	min	
Lieu précis du prélèvement (robinet, ...)		

Purge

Heure	T°	Cond 25°C (µS/cm)	pH	O2 dissous (mg/l)	Pot Redox mV H/H2
H final					

Echantillonnage

Profondeur d'échantillonnage Débit de pompage

Heure de début et fin d'échantillonnage

Méthode d'échantillonnage (type de pompe et tuyau)

Conditionnement

Ajouts sur site d'agents de conditionnement ? Lesquels ?

Filtration sur site ? Mode de filtration ?

Si filtration, pour quels paramètres

Transport des échantillons

Type de moyen de refroidissement (glacières, véhicule réfrigéré, ...)

Date et Heure de remise des échantillons

Type et nom de l'organisme prenant en charge (laboratoire, transporteur)

Autres observations (conditions météorologiques, état de l'ouvrage, aspect et odeur éventuels de l'eau, ...)
Nom et visa du préleveur

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

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

Version 2011

TABLE DES MATIÈRES

DEFINITIONS	3
PREAMBULE	5
1. Responsabilité du laboratoire en matière d'échantillonnage	5
1.1. Généralités	5
1.2. Flaconnage et consignes	6
2. Conditionnement et transport	7
3. Réception au laboratoire d'analyses	8
3.1. Contrôles à réception (eaux et sédiments)	8
3.2. Fraction et paramètres à déterminer au préalable	9
4. <i>Des éléments d'informations complémentaires peuvent être consultés dans le dans le module « Opérations d'échantillonnage et de prétraitement des sédiments en milieu continental »</i> Analyses au laboratoire	11
4. Analyses au laboratoire	12
4.1. Prescriptions générales	12
4.2. Délais de démarrage des protocoles analytiques	12
4.3. Méthodes d'analyses	12
4.4. Paramètres	14
4.5. Résultats analytiques	15
5. Restitution	16
6. Démarche qualité	17
7. Autres documents	18

DEFINITIONS

Les concepts et les définitions décrites ci-après sont issus des normes définies par le SANDRE relatives aux différentes thématiques abordées dans le cadre d'un suivi qualitatif des milieux naturels et de référentiels tels que directives, etc. Certaines définitions sont reprises et complétées dans les prescriptions techniques.

Blanc de filtration : Échantillon de contrôle destiné à vérifier l'absence de contamination liée à l'ensemble de l'opération de filtration.

Blanc instrumental : Consiste en la mise en œuvre d'un blanc solvant (conditions de solvants identiques à celles des échantillons à analyser à l'issue des étapes de préparation de l'échantillon) qui est analysé au début de chaque série d'analyse afin de vérifier l'intégrité du couplage instrumental : c'est à dire de l'absence de contamination et/ou interférences au niveau du système instrumental (absence de pic chromatographique au temps de rétention et/ou caractéristiques de détection (qui varient selon le type de détection mis en œuvre de l'analyte ciblée) et vérification de la ligne de base de l'instrument. Répétés au cours de la séquence d'analyses, ils permettent d'une part de s'assurer de l'absence de contaminations croisées entre les différents échantillons et d'autre part de vérifier l'absence de dérive de la ligne de base (ce qui est un signe indirect du maintien de la sensibilité du système instrumental).

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

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

Blanc matrice : Consiste en la mise en œuvre d'un matériau naturel exempt des composés d'intérêt soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'échantillonnage, l'extraction, la purification et l'identification. Réalisé au cours des étapes de caractérisation des performances de la méthode, c'est un élément déterminant à la démonstration de la spécificité de la méthode. Sa représentativité par rapport aux échantillons à analyser est déterminante à sa pertinence.

Blanc de méthode autrement appelé blanc de procédure : Consiste en la mise en œuvre d'un matériau test simulé exempt des composés d'intérêt soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'extraction, la purification et l'identification. Réalisé en parallèle à chaque série d'échantillon, il permet de s'assurer du respect des conditions optimales de mise en œuvre de la méthode. Le blanc méthode est un élément déterminant pour garantir que la méthode employée permettra de répondre aux objectifs de la série de mesure qu'ils soient qualitatifs, semi-quantitatifs ou quantitatifs dans le temps où elle a été mise en œuvre.

Blanc solvants / matériel : Consiste en la vérification de l'absence de contamination au niveau de chacun des éléments constitutifs de la méthode globale : instruments et matériels de filtration, solvants d'extraction, instruments et matériels d'extraction, solvants de purification, solvants de conservation, instruments et matériels de purification ; instruments et matériels de reconcentration ; ambiances/environnement. C'est leur mise en œuvre rigoureuse qui permettra l'identification des sources de contamination et/ou interférences et leur maîtrise. Renouvelés dans le temps, ils permettent de s'assurer de la non dérive des conditions optimales de la méthode.

Commanditaire : Organisme public (Agences de l'eau, DIREN, DREAL) qui, par le biais d'un appel d'offre, sélectionne un titulaire à qui un marché est attribué. C'est l'émetteur de la demande.

Echantillon : Résultat d'un échantillonnage réalisé ou commandé par un commanditaire.

Famille de paramètres ou Groupe de paramètres (sandre) (se réfère au cadre métier de certains commanditaires travaillant dans le domaine de l'Eau). En effet, certains organismes déterminent des ensembles d'analyses à appliquer sur leurs échantillonnages. Ce regroupement paramétrique est déterminé par le commanditaire selon ses propres critères, pouvant être de nature géographique (ex: groupes de paramètres à mesurer sur la rivière 'Fontaine'), analytique (ex :groupe pesticides), voire réglementaire (groupes de paramètres se rapportant au décret XXXX-XX). Il est défini par un code et un libellé spécifique au commanditaire et se caractérise par une liste de valeurs regroupant un paramètre, une méthode, une fraction analysée, une unité, un type d'analyse (in situ/en labo).

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

Limite de détection (selon la norme NF T 90-210) : Plus petite quantité ou concentration d'un analyte dans l'échantillon d'essai pouvant être distinguée de manière fiable du zéro.

Limite de quantification (selon la norme NF T 90-210) : Plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une exactitude définie (note : dans le cadre de cette norme, une valeur maximale d'exactitude de 60% est exigée pour un niveau de confiance de 95%)

Norme de qualité environnementale : Concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote ne devant pas être dépassée afin de protéger la santé humaine et les écosystèmes.

Paramètre : Grandeur ou substance mesurée. Chaque paramètre est codé de façon unique par le SANDRE.

Prestataire (de l'échantillonnage et/ou des analyses et/ou du transport) : Organisme sélectionné par le titulaire, qui sera chargé de réaliser une partie des prestations du marché demandé par le commanditaire.

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

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

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

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

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

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

PRÉAMBULE

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

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

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

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

Le titulaire devra disposer de procédures écrites décrivant l'ensemble des activités présentées dans ce document et prendre connaissance des exigences en matière de démarche qualité (§ 5: Démarche Qualité).

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

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

1 Responsabilité du laboratoire en matière d'échantillonnage

1.1 Généralités

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

Le prestataire d'analyse est responsable sans délégation possible :

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

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

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

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

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

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

1.2 Flaconnage et consignes

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

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

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

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

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

1.2.1 Flaconnage destiné à l'échantillonnage d'eau

Les contenants mis en œuvre devront respecter les méthodes officielles en vigueur, spécifiques aux paramètres à analyser et/ou à la norme NF EN ISO 5667-3¹. Les biais constatés lors de l'essai sur site « Essai national sur site du 26 juin 2007² » repris dans la note DRC-08-95687-09117B³ ont conduit aux exigences suivantes (Tableau 1) :

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

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

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

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

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

Légende :

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

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

1.2.2 Flaconnage destiné à l'échantillonnage de sédiment

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

2 Conditionnement et transport

Les responsabilités concernant le transport des échantillons entre la station de mesure et le laboratoire d'analyses devront être clairement établies avant le début de la campagne. Dans tous les cas, une concertation étroite entre les différents intervenants doit être menée.

Les consignes liées au flaconnage (nature, volume, remplissage, maniement), à l'étiquetage, au conditionnement (réactifs, consignes particulières de rinçage des flacons notamment, ...), aux conditions de transport **sont de la responsabilité du laboratoire en charge des analyses et seront fournis aux préleveurs au minimum 3 semaines avant le début de la campagne de échantillonnage.**

Le laboratoire est notamment responsable des consignes de rinçage ou de non rinçage des flacons utilisés pour le conditionnement des échantillons. Uniquement en cas d'absence de consigne du laboratoire, il est demandé de rincer 3 fois les flacons avec l'eau du lieu d'échantillonnage.

Ces consignes devront être validées par le commanditaire avant le démarrage de la campagne, et à chaque fois que des modifications y seront introduites.

Dès conditionnement et pendant toute la durée de l'acheminement jusqu'au laboratoire d'analyses, les échantillons devront être placés à l'obscurité, dans une enceinte isotherme propre, et équipée d'un système permettant de caler les flacons afin d'éviter qu'ils ne se cassent.

L'enceinte devra avoir été réfrigérée à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ préalablement à l'introduction des échantillons et être équipée du matériel nécessaire pour maintenir la température de l'enceinte frigorifique à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$. La température interne de l'enceinte devra être contrôlée pendant toute la durée du transport et à réception au laboratoire. Plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre : pastilles, thermomètre enregistreur.... La méthodologie retenue pour satisfaire cette exigence et sa performance devra être présentée dans l'offre. La température sera contrôlée et enregistrée à leur arrivée au laboratoire et pourra être restituée sur demande au commanditaire.

Les fiches de terrain relatives aux opérations d'échantillonnage seront déposées dans chaque glacière sous pochette plastique étanche afin d'éviter la détérioration de celles-ci par l'humidité, ou saisies sous forme électronique et transférées le soir même au laboratoire d'analyses.

La prise en charge des échantillons par le laboratoire, incluant les premières étapes analytiques (filtration, stabilisation, extraction,...) doit intervenir au plus tard le lendemain de l'opération d'échantillonnage. Une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si l'analyse de paramètres particulièrement sensibles (exemple composés organiques volatils) n'est pas demandée. Cette exigence impliquant fortement à la fois les préleveurs et le laboratoire, une concertation forte entre les deux parties devra être mise en place afin de respecter ce délai.

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

3 Réception au laboratoire d'analyses

3.1 Contrôles à réception (eaux et sédiments)

Un contrôle des échantillons sera effectué à leur réception lors de l'enregistrement par le laboratoire d'analyses. Ce contrôle portera sur l'intégrité des échantillons, la conformité des références, du nombre de flacons, du délai entre l'échantillonnage et la réception au laboratoire d'analyses et de la température de l'enceinte frigorifique ($5\pm 3^{\circ}\text{C}$). Ce contrôle devra être enregistré et tenu à disposition du commanditaire.

En cas de non respect du délai entre l'échantillonnage et l'analyse et/ou de la température l'enceinte, le laboratoire d'analyses avertira le commanditaire et des actions correctives devront être engagées. Afin d'éviter que cette situation ne se reproduise, l'efficacité des actions correctives mises en œuvre devra être vérifiée et enregistrée. Ces données pourront être demandées à tout moment par le commanditaire.

- La prise en charge des échantillons par le laboratoire, incluant les premières étapes analytiques (filtration, stabilisation, extraction,...) est dépassée, l'échantillonnage est refait. Toutefois, pour le support « eau » et en l'absence de stabilisation au moment des opérations d'échantillonnage, une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si l'analyse des paramètres particulièrement sensibles

n'est pas demandée : (par exemple : Chlorophylle a, Hydrazine, Composés Organiques Volatils, Demande Biochimique en Oxygène, Turbidité, MES, nitrites et Demande Chimique en Oxygène, Carbone Organique Total, NH_4^+). En cas de dépassement de cette tolérance, l'échantillonnage devra être refait.

- Si la température de l'enceinte réfrigérée est supérieure à 8°C ou inférieure 2°C, le commanditaire examinera les conditions du dépassement (amplitude, durée...) et se réserve la possibilité de ne pas admettre les résultats. Dans tous les cas si la température de l'enceinte réfrigérée est supérieure à 10°C ou inférieure 0°C, l'échantillonnage devra être refait.

Une concertation forte entre les deux parties (préleveurs / analystes) devra être mise en place dès attribution du marché et avant chaque campagne d'échantillonnage.

3.2 Fraction et paramètres à déterminer au préalable

3.2.1 Echantillons d'eaux

Cas des métaux:

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

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

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

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

Cas de la chlorophylle a :

La filtration de la chlorophylle a devra être réalisée préférentiellement sur site si le personnel a suivi une formation adéquate, ou à défaut, au laboratoire d'analyses le soir même de l'échantillonnage. L'échantillon devra être filtré, sur un filtre en fibre de verre ou en acétate de cellulose de 0,7 µm de pores (type GF/F de Whatman).⁴)

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

Cas des Micropolluants organiques :

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

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

Cas des micropolluants hydrophobes⁵ :

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

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

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

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

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

Micropolluants volatils⁶ ou hydrophiles⁷ :

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

3.2.2 Echantillons de sédiments

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

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

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

⁶ Une substance volatile est une substance ayant pour propriété de se partager entre les phases d'un système binaire air-eau. Plus la constante de Henry (K_H) en $[Pa \cdot m^3/mol]$ sera élevée plus la substance sera volatile. A 20-25°C, si $K_H \geq 500$ la substance est considérée très volatile, $100 \leq K_H \leq 500$, la substance est considérée volatile.

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

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

Ces mesures serviront à interpréter les résultats.

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

Analyses au laboratoire

4.1 Prescriptions générales

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

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

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

4.2 Délais de démarrage des protocoles analytiques

La prise en charge des échantillons par le laboratoire, incluant les premières étapes analytiques (filtration, stabilisation, extraction,...) doit intervenir au plus tard le lendemain de l'opération d'échantillonnage. Une tolérance d'un jour supplémentaire pourra toutefois être acceptée dans des circonstances exceptionnelles si l'analyse de paramètres particulièrement sensibles (exemple composés organiques volatils) n'est pas demandée.

Pour les autres paramètres (métaux, paramètres stabilisés) le laboratoire respectera la durée maximale entre le moment de l'échantillonnage et l'analyse compatible avec les prescriptions des normes en vigueur et le délai de rendu des résultats défini dans l'offre et mentionnée dans le PAQ du marché (§ 5 : Démarche Qualité).

Dans le cas où ce délai ne serait pas respecté, le titulaire demandera une dérogation au commanditaire qui se réserve la possibilité de faire refaire les prestations d'échantillonnage s'il refuse d'accorder la dérogation. Dans tous les cas, le titulaire devra engager des actions correctives. Afin d'éviter que cette situation se reproduise, l'efficacité des actions correctives mises en œuvre devra être vérifiée et enregistrée. Ces données pourront être demandées à tout moment par le commanditaire.

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

4.3 Méthodes d'analyses

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.4 Paramètres

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

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

4.4.1 Paramètres physico-chimiques

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

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

4.4.2 Substances prioritaires, autres substances

- Les substances dans les eaux :

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

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

Les phtalates : Face aux résultats de l'EIL « *Phtalates* »¹⁴, organisé en 2008 par l'INERIS, il sera demandé au laboratoire d'analyses, pour chaque série d'échantillons de phtalates, de réaliser un blanc de méthode afin de vérifier la maîtrise des influences suivantes : contamination liée à l'utilisation de gants en plastique, à l'air du laboratoire d'analyses, aux raccords de seringues, septa de l'injecteur ou septa des flacons d'échantillonnage, des réactifs, de la verrerie de laboratoire ou du système de

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

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

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

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

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

mesure et défauts instrumentaux. Une carte de contrôle des blancs « phtalates » devra être mise en place avec une recherche des sources de pollution lorsque la valeur maximale de 80 ng/l est dépassée¹⁵. Ces données pourront être demandées à tout moment par les commanditaires. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode.

Mercure, Cadmium : Un blanc de méthode est demandé pour chaque série analytique. Une carte de contrôle des blancs de méthode devra être mise en place pour chaque substance, ainsi qu'une recherche des sources de pollution. Ces données pourront être demandées à tout moment par les commanditaires. Le rapport indiquera si les résultats ont été corrigés du blanc de méthode.

- Les métaux dans les sédiments :

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

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

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

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

4.5 Résultats analytiques

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

4.5.1 Validation des résultats avant transmission

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

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

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

4.5.2 Admission des résultats par le commanditaire

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

4.5.3 Analyses de confirmation

Le laboratoire d'analyses devra conserver les échantillons dans les meilleures conditions pour assurer la stabilité des paramètres et notamment à l'état congelé les extraits, les minéralisats et les sédiments surnuméraires issus des échantillons ayant servi à la prise d'essai afin de pouvoir procéder le cas

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

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

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

échéant à une analyse complémentaire. Les délais de conservation seront définis par le commanditaire selon la nature des substances.¹⁸

5 Restitution

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

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

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

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

- ⇒ La date et l'heure d'échantillonnage, arrondie à la 10aine de minutes ;
- ⇒ la référence de l'échantillon au laboratoire ;
- ⇒ la date et l'heure de réception des échantillons au laboratoire ;
- ⇒ la température de l'enceinte à réception laboratoire (commémoratif 11) ;
- ⇒ la date et heure de l'éventuelle filtration de l'échantillon (cas des métaux et métalloïdes, chlorophylle a - commémoratif 12) ;
- ⇒ la date de mise en route du processus d'analyse (extraction, minéralisation) ;
- ⇒ la limite de quantification (exprimée dans la même unité que le résultat) ;
- ⇒ le résultat de l'analyse (en expliquant s'il s'agit d'une donnée brute, d'une donnée corrigée du blanc de méthode, d'une donnée corrigée du rendement,...)
- ⇒ l'incertitude analytique sur le résultat (avec un facteur d'élargissement k=2) ; (voir balise Sandre)
- ⇒ le code remarque ;
- ⇒ l'unité du résultat ;
- ⇒ la fraction analysée ;
- ⇒ le support ;
- ⇒ Analyse confirmée ;
- ⇒ Réserve émise sur l'analyse ;
- ⇒ la méthode d'analyse ;
- ⇒ le statut vis-à-vis de l'accréditation du couple paramètre-méthode ainsi que le numéro de dossier d'accréditation (commémoratif 18) ;
- ⇒ les commentaires analyse (indiquer les difficultés analytiques rencontrées, interférences, etc.)
- ⇒ le laboratoire ayant réalisé l'analyse (balise <Analyse/Laboratoire>), si l'analyse a été confiée à un sous-traitant.

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

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

6 Démarche qualité

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7 Autres documents

Les documents ci-dessous sont à prendre en considération.

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

GUIDE D'ECHANTILLONNAGE ET DE PRE-TRAITEMENT DES SEDIMENTS EN MILIEU CONTINENTAL POUR LES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA DCE

**Action I-B-01 : Appui aux donneurs d'ordre,
surveillance milieux**

Schiavone S. et Coquery M.
Avril 2011

Programme scientifique et technique
Année 2010

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 (Action I-B-01 Appui aux donneurs d'ordre, surveillance milieux) dans le cadre du partenariat ONEMA - Cemagref 2010, au titre de l'action 13 (Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques).

Les auteurs :

Séverine Schiavone
Cemagref Lyon
severine.schiavone@cemagref.fr

Marina Coquery
Cemagref Lyon
marina.coquery@cemagref.fr

Vérification du document :

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.Lepot@ineris.fr

François Lestremau
INERIS
Francois.Lestremau@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, ONEMA-DAST, pierre-francois.staub@onema.fr.

Etablissement : Marina Coquery, Cemagref Lyon, marina.coquery@cemagref.fr.

Référence du document : Schiavone S., Coquery M. (2011). Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE. Cemagref, 24 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

SOMMAIRE

1- Introduction / Contexte	6
2- Pratiques conseillées pour l'échantillonnage des sédiments dans les cours d'eau et les plans d'eau dans le cadre des analyses physico-chimiques de la DCE	7
2.1. Sécurité et assurance qualité	7
2.1.1 Notions de sécurité	7
2.1.2 Assurance qualité	7
2.2 Prévention de la contamination.....	7
2.3 Matériel d'échantillonnage	8
2.3.1 Flaconnage (cf. exemples de préconisation en annexe 1).....	8
2.3.2 L'outil préleveur.....	8
2.4 Méthodologie d'échantillonnage	9
2.4.1 Fréquence et période d'échantillonnage	9
2.4.2 Le site d'échantillonnage	9
2.4.3 Les points d'échantillonnage	9
2.4.4 Epaisseur de la couche de sédiment prélevée.....	10
2.4.5 Homogénéisation des divers prélèvements en un unique échantillon.....	10
2.4.6 Transport des échantillons	10
3- Opérations à réaliser au laboratoire à réception des échantillons	11
3.1 Homogénéisation	11
3.2 Tamisage	11
3.3 Broyage et séchage	12
3.4 Les mesures complémentaires	12
3.4.1 Caractérisation du sédiment.....	12
3.4.2 Mesures à effectuer pour la normalisation des résultats	13
4- Conclusion	13

Liste des annexes :

Annexe 1 : Recommandations sur les matériaux des outils à utiliser lors de l'échantillonnage et du traitement des sédiments selon les analyses effectuées (métaux ou contaminants organiques).....	17
Annexe 2 : Schéma de suivi de l'échantillonnage des sédiments sur un même site et destinés à différentes analyses au laboratoire.....	18
Annexe 3 : Extrait du guide OSPAR (2004) sur le tamisage humide <63 µm des sédiments.....	19
Annexe 4 : Extrait du document du RNO (2005) sur la normalisation des résultats par la teneur en aluminium pour le milieu marin.....	20
Annexe 5 : Compte rendu des visites terrain lors de l'échantillonnage de sédiments par les prestataires des Agences de l'Eau.....	22

Guide d'échantillonnage et de pré-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE

Schiavone S., Coquery M.

RESUME

Ce document présente des recommandations sur l'échantillonnage des sédiments en milieu continental en vue de l'analyse de polluants de la DCE. Le texte est présenté selon les différents paragraphes qui détaillent toute la procédure depuis le choix des sites jusqu'au pré-traitement des échantillons au laboratoire.

Echantillonnage sur le terrain.

Qualité et sécurité. La traçabilité documentaire des opérations de prélèvement devra être assurée à toutes les étapes. L'échantillonnage sur le terrain devra être réalisé par du personnel qualifié et formé, en équipe de 2 minimum.

Prévention de la contamination. Les précautions concernant les matériels à utiliser en fonction des micropolluants à analyser doivent être respectées à toutes les étapes de l'échantillonnage : matériel de prélèvement, homogénéisation de l'échantillon, pré-traitement des sédiments, flacons récepteurs,... Du verre ambré ou de l'acier inoxydable doit être utilisé pour l'échantillonnage des sédiments destinés à l'analyse des micropolluants organiques et des paramètres de caractérisation de l'échantillon, et du polyéthylène ou du polypropylène pour l'échantillonnage de sédiments destinés à l'analyse de métaux.

Matériel de prélèvement : les flacons sont fournis par le laboratoire d'analyse selon son protocole. Le choix des flacons doit respecter les consignes de prévention de contamination. L'outil préleveur peut être une écope, une benne type Eckman ou un carottier selon la profondeur et le type de sédiment échantillonné.

Période d'échantillonnage : en fin d'étiage.

Le site et les points d'échantillonnage : ils doivent être choisis afin de permettre d'obtenir des particules fines. Au moins 3 points de prélèvement différents sont effectués à chaque site afin de constituer un échantillon « composite ».

Épaisseur de la couche prélevée : au maximum les 5 premiers centimètres pour les cours d'eau et les 2-3 premiers centimètres pour les plans d'eau. L'épaisseur à prélever dépend cependant des taux de sédimentation observés dans les masses d'eau.

Transport des échantillons : dans les 24 heures, entre 2 et 8 °C.

Pré-traitement des échantillons au laboratoire.

Tamissage. La pratique actuelle réalisée par les laboratoires en France est de tamiser à sec <2 mm. Les résultats de concentration obtenus doivent être ensuite normalisés. Il est possible d'effectuer un tamissage humide <63 µm, selon les recommandations du guide CMA (2010), mais cela ne semble pas forcément réalisable au niveau national, ni pertinent dans le cas des contaminants organiques.

Broyage/Séchage. Ils sont à réaliser selon les pratiques du laboratoire et les normes analytiques en vigueur. Ces étapes doivent respecter les règles de prévention de la contamination.

Les mesures complémentaires. Les paramètres à mesurer sont indiqués dans l'Arrêté du 25 janvier 2010 et servent à caractériser le sédiment. De plus, si l'analyse des contaminants est réalisée sur la fraction <2 mm, des paramètres de normalisation devront être mesurés : carbone organique total (COT) pour les contaminants organiques et teneur en aluminium ou granulométrie pour les métaux.

Mots clés :

directive cadre sur l'eau, échantillonnage, milieu continental, programme de surveillance, sédiments, substances prioritaires.

1- Introduction / Contexte

La directive cadre sur l'eau (DCE ; EC, 2000), la directive fille NQE du 16 décembre 2008 (EC, 2008) et l'arrêté du 25 janvier 2010 (MEDD, 2010) établissent et détaillent les programmes de surveillance à mettre en œuvre afin de suivre l'état écologique et l'état chimique des eaux douces de surface dans les états membres. Ces réglementations stipulent que le contrôle des sédiments doit être régulièrement effectué pour les substances hydrophobes de la DCE afin de donner une image réelle de l'état des masses d'eau et de suivre sur le long terme les concentrations de ces substances.

La mise en œuvre d'un programme de surveillance chimique des sédiments nécessite donc de disposer d'une méthodologie d'échantillonnage et d'analyse commune et harmonisée afin d'obtenir des résultats fiables et comparables aussi bien au niveau géographique que sur le long terme. En effet, l'échantillonnage est effectué par des laboratoires ou bureaux d'études différents.

Dans un premier temps, dans un rapport intitulé « Analyse comparative et critique des documents guides ou normes pour le prélèvement des sédiments en milieu continental » (Schiavone et Coquery, 2009) réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2008 et du partenariat ONEMA - Cemagref 2008, nous avons étudié plusieurs documents traitant de l'échantillonnage des sédiments, notamment les cahiers des charges des agences de l'eau. Des points communs ont été mis en évidence mais aussi un certain nombre de divergences (épaisseur prélevée, nombre de points de prélèvement, ...) ce qui se révèle problématique lors de l'exploitation et de la comparaison inter-agences des résultats sur la contamination des sédiments.

Ainsi, nous avons formulé des recommandations sur certains points en vue de l'harmonisation des pratiques. Cependant il n'a pas été possible de statuer sur tous les aspects de l'échantillonnage des sédiments, certains points étant encore débattus au niveau européen (cf. guide CMA dont la version finale est sortie en juin 2010). Dans le but de pouvoir statuer sur certaines questions pratiques non résolues, nous avons donc décidé d'observer des campagnes d'échantillonnage effectuées par plusieurs prestataires des agences de l'eau. Nous avons pu ainsi prendre connaissance des pratiques de terrain actuelles et des difficultés éventuelles à mettre en œuvre les recommandations "idéales" selon les pratiques recommandées par les experts scientifiques et les méthodes normalisées (CMA, 2010 et ISO 5667-12, 1995). Sur la période août-septembre 2010, 2 opérations d'échantillonnage de sédiments sur cours d'eau et 2 sur plans d'eau ont pu être observées. Le résumé des observations effectuées lors de ces visites est présenté en annexe 5.

Dans ce document de travail, les recommandations sur l'échantillonnage des sédiments sont présentées selon les différents paragraphes qui détaillent toute la procédure depuis le choix des sites jusqu'au pré-traitement des échantillons au laboratoire. Ce document technique n'a en revanche pas pour but de statuer sur la stratégie d'échantillonnage qui doit être décidée par le donneur d'ordre en amont des opérations d'échantillonnage.

2- Pratiques conseillées pour l'échantillonnage des sédiments dans les cours d'eau et les plans d'eau dans le cadre des analyses physico-chimiques de la DCE

2.1.Sécurité et assurance qualité

2.1.1 Notions de sécurité

L'échantillonnage doit être effectué par des agents formés aux prélèvements de sédiments en équipe de 2 personnes minimum.

Les gestionnaires des ouvrages se trouvant proches des points de prélèvements devront être prévenus avant la campagne d'échantillonnage.

2.1.2 Assurance qualité

Le personnel réalisant les opérations d'échantillonnage doit être formé et habilité.

Le préleveur devra rendre au donneur d'ordre un rapport détaillant les conditions d'échantillonnage (coordonnées du site d'échantillonnage, date et heure de l'échantillonnage, indications des conditions météorologiques et hydrologiques, identité du ou des préleveur(s) et toute autre information jugée utile par le donneur d'ordre). La traçabilité documentaire des opérations d'échantillonnage doit être assurée à toutes les étapes de la préparation de la campagne jusqu'à la restitution des données.

Le préleveur, ainsi que le laboratoire d'analyse lors de l'envoi des flacons au préleveur, doit identifier clairement les flacons pour permettre un suivi correct des échantillons. Le laboratoire d'analyse doit fournir au préleveur les consignes de remplissage des flacons.

Une bonne coordination entre les opérations d'échantillonnage et les analyses de laboratoire doit exister.

Il faut cependant noter qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de programme d'accréditation pour l'échantillonnage des sédiments.

2.2 Prévention de la contamination

Les matériaux utilisés lors de chaque étape de l'échantillonnage et du pré-traitement des sédiments (outil préleveur, contenants et cuillère pour homogénéisation, tamis, flaconnage,...) doivent être non contaminants vis à vis des substances à analyser (cf. annexe 1). La non contamination des échantillons par ces matériaux doit être vérifiée au préalable. Dans le cas où des composés organiques sont analysés du verre ou de l'inox devra être utilisé à chaque étape. Pour le sédiment destiné à l'analyse des métaux, le polyéthylène, le polypropylène ou le polystyrène cristal devront être utilisés à chaque étape ; dans le cas de prélèvement par benne ou carottier, il est nécessaire de procéder à un sous-échantillonnage afin de ne pas échantillonner le sédiment en contact de l'outil préleveur et ainsi limiter les risques de contamination. Lorsque des analyses de métaux traces et de contaminants organiques sont à effectuer sur le même sédiment, les 2 échantillonnages sont faits en parallèle en utilisant pour chaque étape l'outil dans le matériau adéquat.

Les outils utilisés ne doivent pas avoir un revêtement altéré.

Le matériel doit être « propre » et rincé entre chaque utilisation avec l'eau du site ou avec de l'eau ultrapure.

Des précautions doivent être prises lors de la manipulation de l'échantillon. Notamment, prélever avec des mains propres (porter des gants si besoin, en nitrile ou vinyle) et faire attention à ne pas contaminer l'échantillon avec des fumées de moteur ou de cigarette.

2.3 Matériel d'échantillonnage

2.3.1 Flaconnage (cf. exemples de préconisation en annexe 1)

Il faut prévoir 2 flacons différents si des analyses de métaux traces et de contaminants organiques sont à effectuer sur le même sédiment : les 2 échantillonnages sont faits en parallèle en faisant intervenir des outils différents lors de toutes les étapes, comme indiqué dans la partie 2.2.

Le laboratoire fournit donc au préleveur autant de flacons qu'il juge nécessaire selon les polluants à analyser et les pratiques du laboratoire ; ces flacons doivent être assez volumineux pour permettre l'échantillonnage du sédiment en quantités suffisantes.

Il est de plus important de :

- ne pas utiliser de flacons en plastique si des phtalates sont à analyser dans l'échantillon.
- utiliser des flacons à col large.
- tester les flacons en verre afin de s'assurer qu'ils ne cassent pas lors de la congélation.
- remplir à ras-bord les flacons dédiés à l'analyse de l'eau interstitielle et des contaminants volatils, afin de limiter au maximum l'oxydation de l'échantillon (NF EN ISO 5667-15, 2009).

Le laboratoire peut par exemple fournir deux types de flacons clairement identifiés selon les polluants analysés :

- verre teinté pour les composés organiques traces et les mesures complémentaires de caractérisation du sédiment.
- polyéthylène, polypropylène ou polystyrène cristal pour les métaux.

Tous les flaconnages sont fournis par le laboratoire au préleveur. Le laboratoire devra fournir des flacons « propres », testés au préalable afin de s'assurer de l'absence de contamination (voir par exemple en annexe 1 les protocoles de lavage décrits par l'Ifremer, Claisse, 2007). Le laboratoire est responsable des flaconnages fournis ainsi que des consignes de conditionnement de conservation et de transport.

2.3.2 L'outil préleveur

Le choix de l'outil préleveur dépend de plusieurs paramètres tels que le type de sédiment ou la profondeur de l'eau. L'outil doit préserver l'intégrité de la surface du sédiment et permettre de sous-échantillonner une épaisseur choisie.

- pour les faibles profondeurs (prélèvements à pied) : drague manuelle type Cemagref¹ ou écope. Il faut être vigilant à ne pas mélanger les différentes strates du sédiment lors du raclage.
- pour les plus grandes profondeurs : la benne type Eckman, utilisée plutôt lors de prélèvements en bateau. Le sédiment est ensuite sous-échantillonné afin de prélever exactement l'épaisseur souhaitée.
- pour toutes les profondeurs : le carottier. On utilise un carottier manuel pour les faibles profondeurs ou mécanique pour les profondeurs plus importantes.

Dans tous les cas :

- remonter l'outil lentement afin de minimiser au maximum le lessivage du sédiment.
- dans le cas de prélèvement par benne ou carottier, il est nécessaire de procéder à un sous-échantillonnage (voir ci-dessous) afin de ne pas échantillonner le sédiment en contact de l'outil préleveur (risques de contamination et phénomène de friction qui perturbe la stratification).

¹ Voir description dans AE LB (2006) ou Le Pimpec (2002).

- le revêtement de l'outil préleveur ne doit pas être altéré afin de limiter les contaminations.
- choisir le matériau de l'outil préleveur et la méthodologie de prélèvement du sédiment de façon à limiter la contamination de l'échantillon (cf. annexe 1) :
 - drague manuelle ou écope : en plastique ou en métal selon le type d'analyse. L'échantillon peut être transféré directement de l'outil préleveur dans le contenant adéquat (cf 2.4.5).
 - benne et carottier : préférer l'acier inoxydable. Le sous-échantillonnage de l'épaisseur ciblée du sédiment de surface devra être réalisé à l'aide d'outils en plastique pour le sédiment destiné à l'analyse des métaux et à l'aide d'outils en acier inoxydable pour le sédiment destiné à l'analyse des composés organiques. Si le sédiment est destiné à l'analyse des métaux, celui-ci doit être sous-échantillonné en évitant soigneusement les parois de l'outil préleveur.

2.4 Méthodologie d'échantillonnage

2.4.1 Fréquence et période d'échantillonnage

- L'échantillonnage annuel doit être réalisé en fin d'étiage, c'est-à-dire à la fin de l'été (août-septembre) pour les cours d'eau à régime pluvial et à la fin de l'hiver (février-mars) pour les cours d'eau à régime nival. Cela permet de maximiser les chances d'obtenir des sédiments fins.
- Ne jamais prélever après une augmentation du débit, à partir de vitesses de l'ordre de 50 cm/s (les particules fines étant transportées voire érodées).

2.4.2 Le site d'échantillonnage

- Le site doit être localisé très précisément (coordonnées GPS) avant les tournées de prélèvement.
- L'accessibilité du site sur le long terme doit être vérifiée.
- Le site d'échantillonnage doit être situé assez loin d'un rejet de station d'épuration ou d'un affluent de rivière pour que le mélange soit effectif.
- La localisation des sites d'échantillonnage de sédiments est basée sur celle des sites d'échantillonnage d'eau. La présence d'un pont ou la facilité d'accès pour des échantillonnages réguliers d'eau ne permet pas nécessairement la présence de sédiments fins. Il est du ressort du préleveur, après accord préalable avec l'Agence de l'Eau, de choisir de déplacer le site d'échantillonnage afin de permettre le prélèvement de particules fines.

2.4.3 Les points d'échantillonnage

Afin d'obtenir un échantillon représentatif du site, on prélèvera plusieurs échantillons à chaque site. On recommande un minimum de 3 points, et plus si cela est nécessaire afin d'obtenir un volume de sédiment suffisant pour l'analyse, ceci en particulier dans le cas de la présence d'une très faible couche de sédiment fin sur le site. Les points de prélèvement devront se situer sur un emplacement non perturbé par la présence du préleveur (en amont de celui-ci, et en un endroit non exploité pour un prélèvement précédent).

- Plans d'eau : prélever au point de plus grande profondeur (afin de prélever à l'endroit le plus représentatif du site là où les sédiments sont les moins perturbés). Une bathymétrie devra donc être réalisée au préalable. Prélever au moins 3 points différents, espacés d'un mètre ou deux environ, pour un même échantillon.
- Cours d'eau : prélever si possible au moins un point rive gauche, au moins un point au centre du chenal et au moins un point rive droite.
 - S'assurer de prélever des sédiments qui ont toujours été immergés.
 - Afin de recueillir le maximum de particules fines choisir les points qui privilégient :
 - Les zones de dépôt visibles (sédiments fins, vaso-organiques de couleur sombre, éviter les échantillons sableux),
 - les zones concaves,

- les zones de végétation aquatique,
- les zones où la vitesse du courant est faible (<10 cm/s environ).

Les points prélevés (qui constituent *in fine* l'échantillon) doivent présenter si possible des sédiments de même nature et en quantités équivalentes (ISO 5667-12, 1995).

2.4.4 Epaisseur de la couche de sédiment prélevée

- Cours d'eau : une épaisseur de 5 cm maximum est prélevée.
- Plan d'eau : seuls les 2 à 3 premiers centimètres sont prélevés.

Cependant, cette épaisseur dépend de la fréquence d'échantillonnage (ici on considère les échantillonnages annuels) et du taux de sédimentation dans le cours d'eau ou le plan d'eau considéré. L'épaisseur prélevée, en accord entre le donneur d'ordre et le préleveur, peut donc être différente de celle préconisée ici tant qu'elle est justifiée et prédéfinie avant la tournée d'échantillonnage.

2.4.5 Homogénéisation des divers prélèvements en un unique échantillon

Dans le cas où un seul flacon est à remplir, les échantillons prélevés aux différents points sont versés directement dans le flacon au fur et à mesure, à l'aide d'une spatule qui doit être dans le matériel adéquat afin d'éviter la contamination de l'échantillon. Si le flacon est de taille suffisante pour contenir un échantillon considéré homogène (au moins 1 L), il n'y a pas d'homogénéisation à effectuer sur le terrain. En revanche, si le flacon fourni par le laboratoire est jugé trop petit pour contenir un échantillon considéré homogène, le sédiment doit être prélevé en quantité suffisante, versé dans un contenant non contaminant vis à vis des polluants à rechercher et mélangé à l'aide d'une spatule de matériau non contaminant également. Une fraction de ce sédiment mélangé est ensuite versée dans le flacon (500 mL au moins).

Dans le cas où plusieurs flacons d'un même matériau sont à remplir, il faut alors mélanger le sédiment prélevé en différents points dans un contenant non contaminant vis à vis des polluants à rechercher, avant de le distribuer dans les flacons destinés à l'analyse. Si des flacons de matériaux différents doivent être remplis, en verre teinté pour recueillir le sédiment destiné à l'analyse des composés organiques traces et en polyéthylène ou polypropylène pour les métaux, il faut veiller à ce que l'homogénéisation soit effectuée dans deux contenants différents à l'aide de deux spatules différentes, chacun dans un matériau non contaminant vis-à-vis du sédiment prélevé (ISO 5667-12, 1995) :

- acier inoxydable pour les micropolluants organiques,
- plastique, de préférence non teinté, pour les métaux (ou à la main avec gant en nitrile ou vinyle).

Le sédiment est ensuite transvasé, avec une spatule ou une cuillère dans un matériau non contaminant, dans le flacon de destination. Les organismes vivants et les végétaux seront au maximum éliminés.

Le préleveur doit s'assurer que les flacons soient bien remplis à ras-bord lorsque l'analyse de composés volatils ou de l'eau interstitielle est demandée, afin de limiter l'oxydation du sédiment (NF EN ISO 5667-15, 2009).

Cette étape d'homogénéisation des prélèvements individuels, si elle est réalisée sur le terrain, doit être effectuée à l'abri des sources de contamination (fumée des moteurs, cigarette, ...).

2.4.6 Transport des échantillons

Les échantillons doivent être réfrigérés lors du transport, à l'abri de la lumière et livrés au laboratoire dans les 24 heures suivant l'échantillonnage. Une température comprise entre 2 et 8 °C est recommandée (NF EN ISO 5667-15, 2009).

3- Opérations à réaliser au laboratoire à réception des échantillons

Les échantillons doivent être pris en charge par le laboratoire dans les 24 heures suivant leur échantillonnage (NF EN ISO 5667-15, 2009).

Les échantillons sont dans un premier temps homogénéisés et sous-échantillonnés si besoin (Cf. exemple annexe 2) :

- le sédiment dédié à l'analyse de la granulométrie est sous-échantillonné séparément avant tamisage afin de réaliser cette analyse sur le sédiment brut. Il n'est pas réutilisable pour l'analyse des polluants.
- certains pré-traitements ou analyses doivent de préférence être effectués dans les 24 heures suivant l'échantillonnage du sédiment : il s'agit de la mesure de l'azote organique, du carbone organique total (COT) ou de la filtration et de l'acidification de l'eau interstitielle (cas des sédiments prélevés en plan d'eau).
- le sédiment dédié à l'analyse des micropolluants organiques non volatils et celui dédié à l'analyse des métaux pourront être si besoin congelés, après vérification par le laboratoire de la période de conservation.

La norme NF EN ISO 5667-15 (2009) sera consultée pour obtenir des informations relatives à la conservation des échantillons selon les paramètres à analyser.

3.1 Homogénéisation

Les prises d'essai destinées à l'analyse étant souvent faibles (de l'ordre du gramme, voire moins dans le cas des métaux), il est essentiel que le sédiment soumis à analyse soit suffisamment homogène afin d'obtenir un résultat représentatif de l'échantillon prélevé.

Au laboratoire, l'étape d'homogénéisation est généralement couplée avec l'étape de tamisage et de broyage de l'échantillon (Cf. ci après).

3.2 Tamisage

La pratique actuelle réalisée par les laboratoires en France avant analyse des contaminants organiques et des métaux est la suivante :

- tamisage sec <2 mm. Dans ce cas, les résultats devront être normalisés par la mesure du COT pour les composés organiques et par la granulométrie ou la concentration en aluminium (ou lithium) pour les métaux après minéralisation totale (Cf. 3.4.2).

Cette pratique diffère de la recommandation donnée par le CMA (2010), qui préconise un tamisage humide <63 µm (tout en proposant comme optionnel le tamisage sec <2 mm) :

- tamisage humide <63 µm en utilisant l'eau prélevée sur site (Cf. annexe 3). Il faut impérativement éviter les risques de contamination engendrés par cette étape. A notre connaissance, les laboratoires prestataires ne pratiquent pas ce type de tamisage, une formation devra être mise en place si ce tamisage humide <63 µm est imposé aux laboratoires.

Remarque

Les pratiques de tamisage diffèrent selon les polluants analysés. Pour le sédiment destiné à l'analyse des contaminants organiques, la fraction <2 mm est généralement analysée et les résultats ainsi obtenus sont normalisés par le COT. Cette pratique est effectuée par la plupart des laboratoires et c'est aussi celle que nous préconisons.

Un consensus n'existe cependant pas sur l'analyse des métaux. Il est possible de travailler sur la fraction <2 mm ou celle <63 µm. Cette dernière option n'est pas à notre connaissance pratiquée par les laboratoires français travaillant sur les sédiments continentaux. Elle est en revanche utilisée par les pays Anglo-Saxons et ceux d'Europe du Nord.

Nous ne recommandons pas pour les laboratoires français l'application du tamisage humide <63 µm. C'est en effet une pratique délicate à mettre en place et une source importante de contamination. Il est cependant important de trouver un accord sur cette pratique au niveau européen si l'on souhaite comparer les données entre états membres.

En conclusion, nous recommandons pour des raisons pratiques de travailler sur la fraction <2mm pour tous les contaminants : c'est la pratique actuelle de la plupart des laboratoires et limite les risques de contamination.

3.3 Broyage et séchage

L'échantillon est séché suivant les pratiques du laboratoire, les normes analytiques en vigueur et les composés analysés : séchage à l'étuve à 40 °C, lyophilisation,... (NF ISO 11464, 2006).

Le broyage de l'échantillon est ensuite réalisé. Cette étape doit être effectuée avec un outil non contaminant vis à vis des polluants analysés. Par exemple :

- Contaminants inorganiques : mortier en agate ou broyeur à billes avec bol et billes de broyage en agate.
- Contaminants organiques : mortier en agate ou broyeur à billes en agate ou à couteau avec lames en acier inoxydable.

3.4 Les mesures complémentaires

3.4.1 Caractérisation du sédiment

Les paramètres à mesurer selon l'Arrêté du 25 janvier 2010 sont :

- cours d'eau : granulométrie, COT, perte au feu, aluminium, fer et manganèse.
- plans d'eau : granulométrie, COT, perte au feu, aluminium, fer et manganèse, azote organique et phosphore total (P_{tot}).

De plus les orthophosphates (PO_4^{3-}), le P_{tot} et l'azote ammoniacal (NH_4^+) sont à analyser dans l'eau interstitielle. Les mesures sur l'eau interstitielle doivent être réalisées sur un échantillon prélevé dans un flacon rempli à ras-bord. Le surnageant, après décantation, est si possible filtré à l'aide d'un filtre seringue 0,45 µm en fibre de verre (préalablement lavé, selon le protocole habituel du laboratoire). Dans le cas où le surnageant n'est pas présent en quantité suffisante, une centrifugation doit être réalisée au préalable. Lors de cette étape, il faut s'assurer que l'échantillon ne soit pas oxydé en travaillant en boîte à gant (sous atmosphère inerte) ou, si cette option n'est pas possible, en s'assurant bien que les tubes de centrifugation soient remplis à ras-bord afin d'éviter toute oxydation due à l'air. Le filtrat doit être acidifié à l'aide d'acide sulfurique immédiatement après la filtration, afin d'éviter la formation de complexes entre le phosphore et le calcium ou les matières humiques, ou encore son adsorption sur d'éventuels précipités ferreux. Un pH compris entre 2 et 3 doit être atteint (Le Pimpec, *communication personnelle*).

L'analyse de la granulométrie est effectuée sur sédiment brut humide (avant tamisage). Les autres paramètres sont déterminés sur le sédiment tamisé <2 mm, broyé et séché.

Remarque

- Le COT et la perte au feu permettent d'obtenir la teneur en matière organique de l'échantillon. Ces 2 analyses ayant la même finalité, on peut s'interroger sur la pertinence de réaliser conjointement la mesure de la perte au feu et celle du COT.

Le COT permet d'obtenir un résultat plus précis que la perte au feu ; nous recommandons donc que seule la mesure de COT soit effectuée.

En revanche, s'il est nécessaire de comparer de nouvelles données avec d'autres antérieures, où seule la perte au feu était demandée, la mesure de perte au feu doit être réalisée.

- Dans les sédiments prélevés en cours d'eau et en plan d'eau, nous ne comprenons pas quelles sont les finalités des mesures des teneurs en fer et manganèse. De même, concernant l'eau interstitielle de sédiments prélevés en plan d'eau, nous ne pensons pas que la mesure du P_{tot} soit nécessaire, le phosphore étant majoritairement sous la forme PO_4^{3-} , paramètre également mesuré (Le Pimpec, *communication personnelle*).

3.4.2 Mesures à effectuer pour la normalisation des résultats

Les résultats doivent être rendus en poids sec. La mesure du poids sec à 105°C de chaque échantillon devra donc être effectuée.

Les mesures géochimiques à effectuer sur la fraction <2 mm des sédiments pour la normalisation des résultats (CMA, 2010 ; RNO, 2005 ; cf. annexe 4) sont :

- Micropolluants organiques : concentration en COT.
- Métaux traces : granulométrie (déterminer au minimum la fraction <63 µm), ou bien la concentration en aluminium (et/ou lithium si l'on souhaite effectuer une confirmation).

Remarque

Le plus souvent, les laboratoires d'analyses français minéralisent le sédiment avec de l'eau régale (HCl/HNO_3 3/1, ISO 11466, 1995).

Lors de l'analyse des métaux, lorsque la teneur en aluminium et/ou en lithium est utilisée en tant que paramètre de normalisation, il faut que celle-ci ait été mesurée sur du sédiment minéralisé de façon totale, après une minéralisation incluant l'utilisation d'acide fluorhydrique (Chiffolleau *et al*, 2003 ; NF ISO 14869-1, 2001 ; NF X31-147, 1996).

Afin d'éviter de répéter la minéralisation du sédiment 2 fois (1 première fois à l'eau régale suivant le protocole habituel des laboratoires prestataires pour l'analyse des métaux dans les sédiments et 1 seconde fois à l'aide de HF pour mesurer la teneur en aluminium et/ou lithium en tant que paramètre de normalisation), il pourrait être recommandé aux laboratoires de rendre les résultats de concentration pour tous les métaux sur le sédiment après minéralisation totale.

Cette pratique pourrait en revanche poser problème lors de la comparaison de ces nouvelles données (minéralisation totale avec HF) aux anciennes, obtenues sur du sédiment après minéralisation à l'eau régale. En effet un biais peut exister entre ces nouvelles données et celles des bases de données existantes, notamment pour certains métaux dits « réfractaires » tels que le chrome et le nickel qui sont associés à la matrice alumino-silicate des sédiments.

4- Conclusion

Ce document présente les recommandations pour l'échantillonnage des sédiments en milieu continental en vue de la réalisation des analyses chimiques dans le cadre de la DCE.

Les 4 visites que nous avons effectuées en août/septembre 2010 afin d'assister à des opérations d'échantillonnage montrent que les pratiques correspondent dans l'ensemble aux recommandations proposées dans ce guide. La seule différence notable réside dans la prévention de contamination.

En effet, nous recommandons de réaliser deux schémas d'échantillonnages séparés selon l'analyse à effectuer sur le sédiment prélevé, pour l'analyse des métaux d'une part et celles des contaminants organiques, d'autre part, même si la benne ou le carottier utilisés peuvent être les mêmes. Pour l'échantillonnage des sédiments dans le but d'analyser les métaux, nous préconisons d'utiliser uniquement des outils en plastique et d'éviter le contact entre l'échantillon et tout objet

métallique. A l'opposé, nous préconisons l'utilisation de matériaux en inox ou en verre lors de l'échantillonnage du sédiment dédié à l'analyse des contaminants organiques et d'éviter le contact entre le sédiment prélevé et tout objet en plastique. Ces pratiques, suivies dans les laboratoires de recherche et constituant une démarche internationalement acceptée, n'ont jamais été observées lors des 4 visites que nous avons effectuées lors d'échantillonnages de sédiments par des prestataires des Agences de l'Eau.

Cette pratique devra être suivie par les préleveurs afin de prévenir tout risque de contamination des échantillons collectés. Si le préleveur/laboratoire souhaite œuvrer d'une façon différente, il devra être tenu de prouver que son protocole « interne » n'engendre aucune contamination.

Nous n'avons cependant pas pu proposer de recommandations sur certains points du protocole, soit parce qu'un accord dans la communauté scientifique n'existe pas (fraction analysée), soit par manque de compétences techniques à ce sujet (normalisation des résultats) ou encore car nos recommandations vont à l'encontre de textes réglementaires (paramètres à mesurer pour la caractérisation du sédiment) :

- la fraction analysée : nous préconisons d'effectuer les analyses sur du sédiment tamisé à <2 mm (tamisage sec). Cette pratique est celle utilisée à notre connaissance par tous les laboratoires français travaillant sur les sédiments en milieu continental. Elle nécessite de normaliser ensuite les résultats obtenus. Cette pratique diffère de celle préconisée par le CMA (2010), qui recommande de tamiser à <63 µm (tamisage humide, à l'aide d'eau prélevée sur site). Cette pratique est généralement suivie dans les pays Anglo-Saxons et ceux d'Europe du Nord. Si ce tamisage humide <63 µm est imposé aux laboratoires, une formation devra être mise en place au niveau national car cette pratique peut engendrer des contaminations.
De plus, la comparaison des données obtenues selon les deux types de fractions analysées est impossible. Si une comparaison inter-Etats au niveau européen des concentrations en polluants retrouvés dans les sédiments est envisagée, une harmonisation sur cette pratique devrait être mise en place.
- les paramètres de normalisation : dans le cas où la pratique de tamisage sec à <2 mm est imposée aux laboratoires, il faut qu'un accord soit trouvé sur les paramètres utilisés pour normaliser les résultats rendus. Pour les contaminants organiques, un consensus existe sur l'utilisation de la teneur en COT. Un tel consensus n'existe cependant pas dans le cas des métaux. La granulométrie (détermination au minimum de la fraction <63 µm), la teneur en aluminium et/ou lithium peuvent être utilisés. Si la teneur en aluminium et/ou lithium est préconisée, celle-ci doit être mesurée sur du sédiment ayant subi une minéralisation totale, à l'aide de HF, alors que la plupart des laboratoires rendent les résultats en métaux sur des sédiments minéralisés à l'eau régale (ou acide nitrique). Cela oblige donc le laboratoire soit à sous-échantillonner le sédiment et à le minéraliser de deux façons différentes, soit à modifier ses pratiques et à minéraliser à l'aide de HF les échantillons de sédiments.
Le choix final doit aussi être dicté par des soucis comparabilité entre les nouvelles données engendrées et celles contenues actuellement dans les bases de données. Dans tous les cas, les méthodes de normalisation des teneurs en contaminants pour les métaux doivent être documentées et harmonisées pour les sédiments de cours d'eau et de plans d'eau.
- les paramètres à mesurer pour la caractérisation du sédiment selon l'Arrêté du 25 janvier 2010 : toutes les analyses indiquées dans ce texte ne nous semblent pas indispensables. En effet la perte au feu permet d'obtenir la même information que le COT, tout en étant moins précise. De même, nous ne voyons pas la pertinence de demander la teneur en fer et en manganèse dans le sédiment, ni la mesure du P_{tot} dans l'eau interstitielle (sédiment de cours d'eau uniquement) étant donné, selon notre expérience, que la teneur de PO_4^{3-} constitue la quasi totalité du P_{tot} dans ce type d'échantillons.
A moins que ces analyses aient une finalité de suivi historique et qu'elles soient nécessaires afin de poursuivre le suivi de l'évolution du sédiment dans le temps, nous ne recommandons par leur réalisation. En revanche, dans le cas où ces analyses auraient une finalité scientifique précise, il nous paraît important de présenter succinctement le but de celles-ci aux laboratoires, qui ne paraît pas évident à première vue.

Concernant la partie « terrain » de l'échantillonnage des sédiments, il pourrait éventuellement être intéressant de proposer des essais d'échantillonnage/analyse de sédiments dans le cadre du programme de travail d'Aquaref en 2012, afin de mettre en évidence des éventuelles contaminations croisées pouvant avoir lieu lors de l'échantillonnage des sédiments. En effet, ces données n'existent pas et il n'est donc pas possible actuellement de proposer une procédure simplifiée. Dans le cas où cette proposition est acceptée, il faudra construire un protocole détaillé. Après avoir choisi le site adéquat, il faudra par exemple prélever des sédiments suivant différents protocoles et analyser sur chaque sédiment prélevé des métaux (soit tous les métaux prioritaires de la DCE et de la circulaire du 7 mai 2007, soit seulement certains tels que Fe, Cr et Ni) et des contaminants organiques (soit les contaminants organiques hydrophobes de la DCE ou la circulaire du 7 mai 2007, soit cibler les plus problématiques dans cette expérience tels que les phtalates ou les alkylphénols).

Voici par exemple des propositions de protocoles d'échantillonnage des sédiments, qui devront bien entendu être plus détaillés si on décide de les appliquer :

- Echantillonnage avec benne Eckman, sous-échantillonnage du sédiment avec cuillère en inox, flacon en verre teinté.
- Echantillonnage avec benne Eckman, sous-échantillonnage du sédiment avec cuillère en plastique, flacon plastique.
- Echantillonnage avec écope en plastique, mélange dans un sceau en inox, flacon en verre teinté.

L'issue de ces tests pourra soit constituer une justification technique de la mise en œuvre de 2 protocoles séparés selon les polluants analysés à présenter aux préleveurs, soit démontrer qu'un seul protocole unique suffit pour échantillonner les sédiments.

REFERENCES

- Agence de l'eau Loire Bretagne. Le prélèvement d'échantillons en rivière. Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques. Guide technique. 2006, 130 p.
- Chiffolleau J.-F., Auger D., Boutier B., Rozuel E. et Truquet I. Dosage de certains métaux dans les sédiments et la matière en suspension par absorption atomique. Ed Ifremer, 2003, 45 p.
- Claisse D. Surveillance chimique : Guide de prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques. Ifremer éditions ; 2007, 23 p.
- CMA. Drafting group sediment and biota chemical monitoring. Ineris, ISS, JRC IES et IRSA. Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive, version 7, juin 2010, 72 p.
- E.C. Directive 2008/105/CE du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. /JO L 348 du 24.12.2008, 2008, 84-97.
- Environnement Canada. Guide d'échantillonnage des sédiments du Saint-Laurent pour les projets de dragage et de génie maritime. Volume 2 : Manuel du praticien de terrain. Environnement Canada, Direction de la protection de l'environnement, Région du Québec, Section innovation technologique et secteurs industriels. 2002, 107 p.
- ISO 5667-12. Qualité de l'eau - Échantillonnage. Partie 12 : Guide général pour l'échantillonnage des sédiments, 1995, 37 p.
- ISO 11466. Qualité du sol - Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale. 1995, 14 p.
- Le Pimpec P. Guide pratique de l'agent préleveur chargé de la police des milieux aquatiques. Cemagref éditions, 2002, 159 p.
- MEDAD. Circulaire du 7 mai 2007 définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. MEDAD 2007/15, 2007, 13 p.
- MEDAD. Circulaire DCE 2006/16. Document de cadrage pour la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau), 2006, 39 p.
- MEDD. Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. 2010, 16 p.
- NF EN ISO 5667-15. Qualité de l'eau - Échantillonnage - Lignes directrices pour la conservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments. 2009, 30 p.
- NF ISO 11464. Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques. 2006, 17 p.
- NF ISO 14869-1. Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 1 : Mise en solution par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique. 2001, 11 p.
- NF X31-147. Qualité des sols - Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide. 1996, 14 p.
- OSPAR. Revised OSPAR Guidelines for the Management of Dredged Material. Convention for the protection of the marine environment of the north-east Atlantic. 2004, 25 p.
- RNO. Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO. Edition 2005. Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, 2005, 52 p.
- Schiavone S., Coquery M. Analyse comparative et critique des documents guides ou normes pour le prélèvement des sédiments en milieu continental. Cemagref, 2009, 35 p.

Annexe 1 : Recommandations sur les matériaux des outils à utiliser lors de l'échantillonnage et du traitement des sédiments selon les analyses effectuées (métaux ou contaminants organiques).

Extrait du document de l'Ifremer : « Surveillance chimique : Guide de prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants organiques » (Claisse, 2007).

Type	Destination	Traitement
Piluliers en polystyrène cristal. Spatules de polyéthylène ou Téflon.	Métaux	Lavage au Teepol, rinçage. Immersion 3 jours dans HNO ₃ pour analyse à 10% (à 40°C ou 5 jours à froid). Rinçage à l'eau milli-Q. Mise en sacs polyéthylène, par petites quantités. Ranger les spatules individuellement en sac polyéthylène.
Autres piluliers en polystyrène cristal.	Granulométrie	Aucun traitement spécial. Les piluliers sont neufs et ne servent qu'une fois. Pour éviter les confusions sur le terrain, les bouchons de ces piluliers sont d'une couleur différente de ceux des métaux.
Piluliers en polystyrène cristal 40 mL.	% H ₂ O Densité	Tarage au 1/10 ^{ème} de milligramme. Ils doivent être tarés SANS les bouchons, étiquette collée. La tare doit être inscrite sur l'étiquette.
Bocaux en verre. Spatules inox. Feuilles d'aluminium.	Contaminants organiques Carbonates Carbone organique	Calcination au four à 450°C pendant 8 heures. Fermeture des bocaux avec une feuille d'aluminium calcinée. Travailler avec les gants en coton et sur une feuille d'aluminium calcinée. Stockage des bocaux enveloppés dans une grande feuille d'aluminium calcinée par petites quantités. Lavage en machine des couvercles des bocaux, rinçage, séchage. Emballage par petites quantités dans une grande feuille d'aluminium non calcinée. Emballer les spatules calcinées dans une feuille d'aluminium calcinée, individuellement.

Il peut être utile pour le laboratoire de vérifier l'absence de polluants dans le contenant mis en œuvre par un blanc de flaconnage (selon NF X06-021, 1991²).

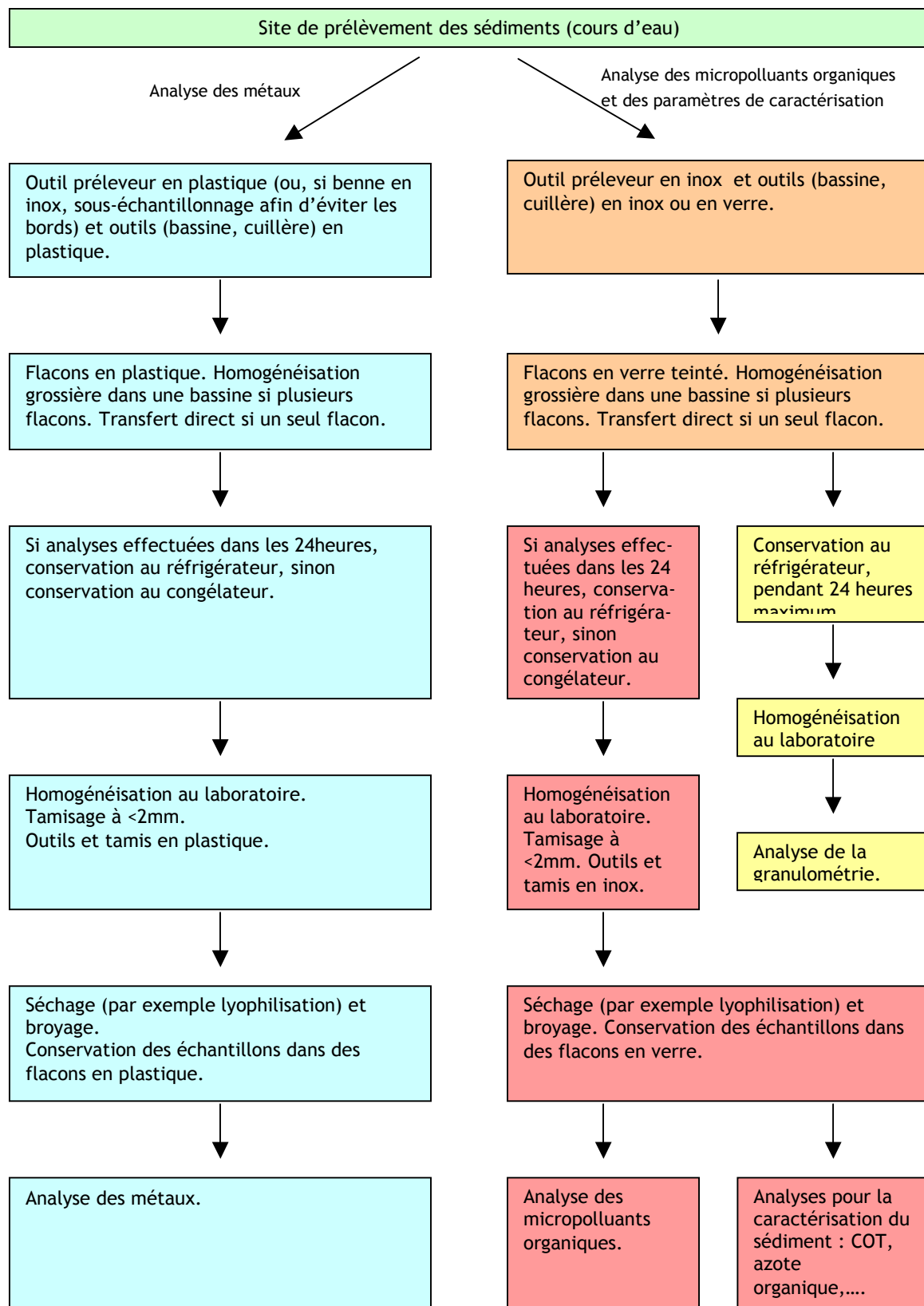
Extrait du document du Guide d'échantillonnage des sédiments du Saint-Laurent pour les projets de dragage et de génie maritime (Environnement Canada, 2002).

« Des sédiments prélevés pour une analyse de métaux ne doivent pas entrer en contact avec des matériaux métalliques. De la même façon, les sédiments prélevés à des fins d'analyses des substances organiques doivent être exempts de tout contact avec des matières plastiques. »

² NF X06-021. Application de la statistique - Principes du contrôle statistique de lots. 1991, 36 p.

Annexe 2 : Schéma de suivi de l'échantillonnage des sédiments sur un même site et destinés à différentes analyses au laboratoire

Cette annexe est donnée à titre d'exemple, dans le cas où le sédiment est prélevé dans un cours d'eau pour l'analyse des polluants organiques, des métaux et des paramètres de caractérisation du sédiment lors d'une unique sortie terrain.



Annexe 3 : Extrait du guide OSPAR (2004) sur le tamisage humide <63 µm des sédiments

L'eau de mer citée dans cet extrait pour tamiser le sédiment est à remplacer lors du tamisage humide par de l'eau du milieu où ont été prélevés ces sédiments.

« Impératifs applicables au tamisage

Pour isoler les fractions granulométriques fines (<63 µm or <20 µm), une méthode de tamisage à l'état humide s'impose. Cette méthode permet en effet de resuspendre les particules fines qui, à défaut, resteraient fixées sur les particules grossières de l'échantillon. On agitera les sédiments pendant le tamisage afin d'éviter de désagréger les agglomérats de fines ainsi que le colmatage de la toile du tamis. Les échantillons lyophilisés doivent être resuspendus par un traitement aux ultrasons. Pour le tamisage, on se servira d'eau de mer, provenant de préférence du lieu du prélèvement de l'échantillon, ceci réduisant le risque de modifications physico-chimiques dans l'échantillon, autrement dit les pertes par lessivage ou la contamination. De plus, l'eau de mer facilite la décantation des particules fines après le tamisage. Si l'on ne dispose pas d'eau provenant du lieu du prélèvement, on pourra se servir d'eau de mer venant d'un lieu non pollué, diluée à l'eau désionisée jusqu'à obtention de la salinité voulue. On maintiendra la quantité d'eau utilisée pour le tamisage à un minimum, et on la réutilisera pour tamiser les lots ultérieurs.

Pour minimiser ou empêcher la contamination, il est conseillé de tamiser de grandes quantités d'échantillons de sédiments. Aucune perte importante de contaminants ou de contamination significative n'a été décelée lorsque l'on a isolé au moins 25 g de la fraction fine (QUASH).

Méthodologie

Pour le tamisage, il existe des méthodes automatisées et des méthodes manuelles. On pourra se procurer auprès du Programme QUASH (QUASH 1999) une présentation de ces méthodes sur bande vidéo.

- Dans la méthode de tamisage automatique, on pompe de l'eau de mer sur un tamis fixé sur une table vibrante (Klamer et al., 1990). L'eau qui traverse le tamis aboutit à une centrifugeuse à flux traversier, qui retient les particules tamisées, l'effluent de la centrifugeuse étant renvoyé au tamis par une pompe péristaltique. De grandes quantités d'échantillon, pouvant atteindre 500 g, peuvent être tamisés ainsi sans difficulté.
- La deuxième méthode est un système manuel permettant de tamiser de petites portions de 20 à 60 g, à l'aide d'un tamis de 8 cm monté dans un béccher en verre placé dans un bain d'ultrasons (Ackermann et al., 1983). Les particules sont isolées de l'eau qui traverse le tamis par centrifugation discontinue. L'eau peut être réutilisée pour un lot ultérieur de sédiments. Dans le cas des échantillons sableux, lorsque l'on est amené à tamiser de grandes quantités de sédiments, l'enlèvement du matériau grossier par un prètamisage sur une maille, p.ex., de 200 µm, peut faciliter le processus de tamisage.

Les fractions fines isolées doivent être homogénéisées à fond, de préférence avec un broyeur à billes, car la centrifugation engendre des échantillons non homogènes en raison des différences de vitesse de décantation des diverses fractions granulométriques. »

Références :

Ackermann, F., Bergmann, H., and Schleichert, U. (1983) Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments - A question of grain-size: <20 µm versus <60 µm. Environmental Technology Letters, 4: 317-328.

Klamer, J. C., Hegeman, W. J. M. & Smedes, F. (1990): Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. Hydrobiologia 208, 213-220.

QUASH (1999) Sediment Sieving Techniques, QUASH Project Office, FRS Marine Laboratory, PO Box 101, Victoria Road, Aberdeen, AB11 9DB, Scotland"

Annexe 4 : Extrait du document du RNO (2005) sur la normalisation des résultats par la teneur en aluminium pour le milieu marin

« Méthode d'interprétation des résultats

Les résultats bruts ne sont pas interprétables directement car les concentrations dépendent fortement de la granulométrie et des propriétés physico-chimiques du sédiment. Différentes méthodes sont employées pour s'affranchir de ces inconvénients.

Analyse d'une fraction granulométrique fine

En faisant porter l'analyse sur une fraction granulométrique plus fine (généralement $<63\mu\text{m}$), donc plus homogène et plus riche en contaminants, on obtient un reflet plus exact de la contamination. Mais cette procédure est lourde et peut générer une contamination de l'échantillon lors du tamisage à bord. Dans nos régions, où la fraction fine du sédiment est rarement négligeable, nous préférons appliquer les techniques dites de normalisation.

Techniques de normalisation

Elles mettent à profit les relations fortes existant entre la richesse en particules fines du sédiment et sa concentration en contaminants. Cette affinité est attribuée principalement à l'argile, car les feuillets dont elle est constituée contiennent des sites capables de fixer les métaux dissous dans l'eau. D'autres supports, présents à l'état de revêtement sur les particules, peuvent jouer ce rôle (oxyhydroxydes de fer et de manganèse, matière organique). Plus la granulométrie est fine plus la surface spécifique est grande, entraînant, pour une concentration en contaminant donnée dans l'eau, une concentration dans le sédiment plus forte. On peut utiliser comme variable indicatrice de la capacité d'adsorption du sédiment la proportion d'argiles, mais sa détermination est délicate. L'aluminium, présent en fortes proportions dans les argiles, est un bon indicateur de ces minéraux. Le lithium peut être également utilisé. L'approche normalisatrice peut être menée de différentes manières.

La **normalisation graphique** consiste à représenter les concentrations en contaminants en fonction du paramètre normalisateur choisi. Pour un ensemble de points présumés non contaminés, ayant une origine similaire, cette représentation donne un nuage d'allure linéaire permettant de tracer une droite de régression. Les points soumis à des apports peuvent être situés visuellement par rapport à cette droite car ce sont ceux qui s'en écartent le plus nettement par excès.

La **normalisation à une valeur donnée du paramètre normalisateur** consiste à transformer la concentration de chaque échantillon en ce qu'elle serait si le paramètre normalisateur (par exemple l'aluminium) avait une valeur particulière, identique pour tous les échantillons. Ainsi on peut utiliser les concentrations normalisées à 100% de particules fines, à 5% d'Al, à 50 $\mu\text{g/g}$ de Li, etc.. Si l'on considère plusieurs régions diversement contaminées, mais où les sédiments ont des compositions minéralogiques comparables, les droites représentatives de la contamination de chaque région ont des pentes d'autant plus fortes que les régions sont contaminées. Ces droites se coupent toutes en un point unique, proche de l'origine, appelé point pivot, qui représente la concentration en élément étudié qu'aurait le sédiment pour la valeur minimale du normalisateur, c'est à dire, puisque le normalisateur est supposé représenter la fraction fine, la concentration de l'élément dans la fraction grossière. Sur l'aire étudiée nous avons déterminé le pivot en analysant différents sables ne comportant pas de fines. Les résultats se sont révélés assez homogènes et cohérents avec ceux d'autres programmes de surveillance (tableau 1).

Tableau 1 : Valeurs des pivots utilisés pour le calcul des concentrations normalisées ($\mu\text{g/g}$).

Métal	Al	Pb	Zn	Cu	Cd	Cr	Hg	Ni
Pivot mesuré	10200	8,5	10	0,29	0,05	6,6	0,002	1,8

Nous avons utilisé ici la normalisation à 5% d'aluminium. On peut dès lors considérer que chaque point du graphe métal / Al, joint au pivot, définit une droite représentative de son état de contamination. L'intersection de cette droite avec la verticale d'abscisse 5% fournit la teneur normalisée à 5% d'aluminium du sédiment étudié. On dispose ainsi d'un moyen de comparer entre eux des sédiments de granulométrie différente. Cette méthode a évidemment ses limites. Tout d'abord, elle nécessite d'observer une bonne corrélation entre le contaminant étudié et le normalisateur choisi sur la zone non contaminée prise comme référence. Ensuite, pour les échantillons présentant une valeur faible en normalisateur et en contaminant, l'extrapolation à une valeur beaucoup plus élevée (5% d'aluminium) peut être entachée d'erreur, ce qui conduit à considérer cet échantillon avec circonspection. C'est notamment le cas dans cette étude des prélèvements réalisés dans la Vie. Ces réserves conduisent à considérer les "concentrations normalisées à 5% d'Al" comme des indices plus que comme des mesures. Elles permettent néanmoins d'établir une hiérarchie assez fine entre les points échantillonnés. »

Annexe 5 : Compte rendu des visites terrain lors de l'échantillonnage de sédiments par les prestataires des Agences de l'Eau

Tableau 1 : Pratiques observées sur le terrain par 4 préleveurs lors de visites effectuées en août-septembre 2010.

A et B : cours d'eau

C et D : plans d'eau

	Flaconnage	Nombre de personnes présentes sur site	Outil préleveur	Points de prélèvement	Homogénéisation	Epaisseur prélevée	Contamination	Transport	Observations
A	2 verres et 1 plastique (CARSO).	1	Ecope en plastique.	10 à 20 points sur 200 mètres environ. Pas de points au milieu du cours d'eau car sablonneux.	Passage dans un tamis 'maison' en métal puis homogénéisation à la main (sans gants) dans un sceau en métal après surverse du surnageant.	Les 1ers cm (1 ou 2 cm environ).	-- : Un seul matériel de prélèvement, pas de gants, remplissage des flacons à côté d'une route avec voitures circulant, échantillon en contact avec fumée de cigarette.	Dans des glaciers. Apportés directement ou envoi par transporteur 24 heures.	Seul à tamiser le sédiment sur site.
B	1 flacon en plastique.	2	Benne Eckman (inox).	1 ^{er} site : pas de prélèvement rive droite (affluent). Pas de sédiments trouvés rive gauche. Un banc de sédiment trouvé derrière un pilier de pont. 3 points échantillonnés. 2 ^{ème} site : 1 seul banc de sédiment trouvé, vers des végétaux (un peu loin du point de départ).	Mélange dans une bassine en métal avec spatule en métal avant de remplir le flacon.	Les 1ers cm, sous-échantillonnage dans la benne à la cuillère en inox.	++ : Rinçage des outils avec l'eau du milieu. -- : Un seul matériel de prélèvement (tout en inox), pas de gants, échantillon en contact avec fumée de cigarette.	Dans des glaciers. Apportés directement ou envoi par transporteur 24 heures.	Deux sites sans particules fines (Rhône, pas de virages, rives bétonnées).
C	1 flacon en plastique (CARSO).	2	Benne Eckman avec limiteur.	3 points à l'endroit le plus profond (bathymétrie réalisée avant) ou plus si besoin (remplissage du flacon).	Prélèvements directement transférés dans le flacon.	Limiteur de la benne fixé à 5 cm.	++ : Rinçage des outils avec l'eau du milieu. -- : Un seul matériel de prélèvement (tout en inox), pas de gants, échantillon en contact avec fumée de cigarette.	Transporteur 24 heures. Pastilles pour vérifier la température.	Prélèvement pour hydrobio observé. Les informations spécifiques à la physico-chimie - tel que le flaconnage - ont été transmises oralement.
D	1 flacon en plastique.	2	Benne Eckman (inox).	Point le plus profond (étude préliminaire). 3 points de prélèvement.	Mélange dans une bassine en métal avec spatule en métal avant de remplir le flacon.	Les 1ers cm, sous-échantillonnage dans la benne à la cuillère en inox.	++ : Rinçage des outils avec l'eau du milieu. -- : Un seul matériel de prélèvement (tout en inox), pas de gants, échantillon en contact avec fumée de cigarette.	Dans des glaciers. Apportés directement ou envoi par transporteur 24 heures.	Prélèvements d'eau (colonne d'eau) à l'aide d'une pompe, mélangée ensuite dans un jerricone en plastique

Tableau 2 : Conformité ou non-conformité des pratiques observées sur le terrain avec les recommandations fournies dans ce guide

Pratiques observées en conformité avec les recommandations fournies	Pratiques observées non conformes avec les recommandations fournies
<ul style="list-style-type: none"> - Les préleveurs localisent précisément le site (coordonnées GPS) et rendent un rapport au donneur d'ordre sur les conditions, le site, le sédiment prélevé et tout commentaire jugé nécessaire à la traçabilité de l'échantillon. - Flacons à col larges utilisés. - Outil préleveur utilisé : une écope ou une cuillère lors d'échantillonnages à pied et une benne Eckman lors d'échantillonnages en bateau. - Les échantillonnages sont toujours effectués en période d'étiage. - 3 points d'échantillonnage au moins sont réalisés pour constituer un échantillon composite sur chaque site, lorsque cela est possible. - Plans d'eau : une bathymétrie est au préalable effectuée afin de localiser le point de plus grande profondeur. - Cours d'eau : lorsque cela est possible au moins un prélèvement rive droite et un prélèvement rive gauche sont effectués. Le milieu du chenal n'est que très rarement échantillonné car il ne permet pas de trouver des particules assez fines. - Sans prélever précisément une épaisseur donnée, tous les préleveurs se limitent à la couche superficielle. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sécurité : un prélèvement a été effectué par une seule personne physique alors que nous recommandons d'être au moins deux, pour des raisons de sécurité. - Contamination : aucune précaution n'est prise afin de limiter le contact entre l'échantillon prélevé et des fumées de moteur ou de cigarette. - Le flaconnage n'est pas toujours clairement étiqueté par le laboratoire (c'est-à-dire que le préleveur ne sait pas toujours à quelles analyses sont destinés les échantillons prélevés). - Les flacons ne sont pas toujours dans le bon matériau : des flacons en plastique sont parfois utilisés pour prélever le sédiment destiné à l'analyse des contaminants organiques (en sus des métaux). - Une écope en plastique a été utilisée pour prélever des sédiments destinés à l'analyse des contaminants organiques (en sus des métaux). - Le sous-échantillonnage du sédiment dans la benne Eckman est effectué à l'aide d'une cuillère en inox, quelle que soit l'analyse effectuée sur le sédiment. - L'homogénéisation des différents points de sédiments prélevés est réalisée dans une bassine en inox quels que soient les polluants analysés. L'outil utilisé pour mélanger le sédiment est aussi en inox ou alors l'homogénéisation est réalisée à la main (sans gants). - Les flacons ne sont pas toujours remplis à ras-bord. Deux raisons à cela : soit le site ne contenait pas assez de sédiments fins, soit le laboratoire d'analyse a communiqué oralement au préleveur que seuls les 2/3 du pot étaient nécessaires.

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

Module spécifique DOM

Transport et Acheminement des échantillons en provenance des DOM

(Propositions en attente des conclusions des travaux AQUAREF 2011).

Version 2011

- Prélèvement des échantillons sur site et transport en enceinte réfrigérée
- Regroupement et expédition vers la métropole des échantillons à la fin de chaque journée de prélèvement (*cas où les analyses sont réalisées en métropole*)
- Conditions d'expédition: identification des colis et des échantillons, stockage en enceintes réfrigérées capables de maintenir une température à $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ jusqu'à la réception au laboratoire.
- Transport aérien.
- Arrivée à l'aéroport : prise en charge des échantillons par un transporteur afin qu'ils soient acheminés au laboratoire dans les 12 heures qui suivent l'atterrissage. La température des enceintes devra être contrôlée dès réception au laboratoire.
- La planification des prélèvements est importante pour optimiser le délai de prise en charge par le laboratoire et limiter les stockages prolongés. Les échantillons devront être pris en charge immédiatement et analysés en priorité dans les 24 heures.
- La planification des campagnes est primordiale. Elle devra être organisée en fonction du trafic aérien et tenir compte de la date d'arrivée sur le sol de la métropole.

Afin de pouvoir réaliser cette étape dans les délais impartis, il est indispensable d'avoir une bonne concertation entre le transporteur et le laboratoire.

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

Méthodologie : Blanc de système de filtration - Blanc de matériel d'échantillonnage

Version 2011

La filtration sur site

Plusieurs méthodologies peuvent être mises en œuvre pour filtrer l'eau prélevée sur le terrain. En général, la méthodologie choisie dépend du volume à filtrer. Les méthodologies les plus pratiquées sur le terrain sont :

- La filtration sous vide à l'aide de pompe (manuelle ou électrique), cette filtration est généralement mise en œuvre pour des volumes de l'ordre de 1000 ml,
- La filtration à l'aide d'une seringue et d'un filtre seringue, filtration mise en œuvre pour des volumes plus faibles de l'ordre de 100 à 200 ml.

La seconde méthodologie est régulièrement mise en œuvre par AQUAREF et donne de bons résultats pour la filtration des métaux sur le terrain pourvu que chaque élément ait été rincé au préalable.

Proposition d'un protocole « blanc de système de filtration sur site » :

Fréquence : *a minima* tous les XX échantillonnages

- Préparation par le laboratoire d'analyse de 500 ml à 1 litre d'eau ultra pure dans un conditionnement inerte, d'un flacon spécifique (absence de contamination, flacon pré nettoyé) destiné à l'analyse du paramètre à rechercher (métaux) identifié « Blanc d'eau ultra pure » et d'un flacon « Blanc de système de filtration sur site » destiné à l'analyse du paramètre à rechercher (métaux),
- Transport sur le terrain par le prestataire des opérations d'échantillonnage de l'eau ultra pure dans son conditionnement inerte et des différents flacons spécifiques,
- Sur le terrain, en premier lieu, le prestataire des opérations de prélèvement remplit le flacon spécifique identifié « Blanc d'eau ultra pure » avec l'eau ultra pure afin de vérifier que l'eau ultra-pure utilisée est exempte de contamination,
- Sur le terrain, en second lieu, le prestataire des opérations d'échantillonnage rince, de la même façon que pour un échantillon, le flacon « Blanc de système de filtration sur site », le système de filtration (seringue ou pompe à vide) et le filtre selon la méthodologie mise en œuvre lors de l'échantillonnage des échantillons d'eau.
- Puis le prestataire des opérations d'échantillonnage filtre le volume nécessaire d'eau ultra pure à l'aide du système de filtration équipé du filtre rincé en vue de remplir le flacon « Blanc de système de filtration sur site » destiné à l'analyse du paramètre à rechercher.
- Cas des métaux : L'acide utilisé pour la conservation des échantillons pour métaux doit également faire partie du protocole de « blanc ». Il suffit d'acidifier le flacon « blanc de filtration » avec l'acide utilisé pour acidifier les échantillons.

Un rinçage du filtre avec l'eau du milieu étudié est obligatoire avant toute filtration.

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

Proposition d'un protocole Blanc de matériel d'échantillonnage

Fréquence : à définir par le titulaire,

La réalisation d'un blanc de matériel d'échantillonnage est fortement conseillée. Elle doit être faite sur le terrain au même moment que les opérations d'échantillonnage. Pour une exploitation correcte de ces blancs, l'analyse devra être réalisée en même temps que les échantillons. Dans le cas où un blanc de matériel d'échantillonnage n'est pas réalisé systématiquement, le commanditaire suite à une suspicion de contamination pour un ou plusieurs paramètres pourra imposer au titulaire de réaliser un blanc de matériel d'échantillonnage sur ces paramètres lors de la campagne suivante.

Selon le milieu étudié, la faisabilité en routine d'un blanc de matériel d'échantillonnage sera plus ou moins contraignante (surtout dans le cas des eaux souterraines). Elle reste envisageable et fortement conseillée pour les cours d'eaux et les plans d'eau où les matériels d'échantillonnage sont plus compacts.

- Préparation par le laboratoire d'analyse de x litres d'eau ultra pure dans un conditionnement inerte, d'un flacon spécifique (absence de contamination, flacon pré nettoyé) destiné à l'analyse des paramètres problématiques (ex : phtalates et/ou métaux) identifiés « Blanc d'eau ultra pure » et d'un flacon « Blanc de matériel d'échantillonnage » afin de vérifier le protocole de nettoyage des matériels sur site pour les paramètres problématiques,
- Transport sur le terrain par le prestataire des opérations d'échantillonnage de l'eau ultra pure dans son conditionnement inerte et des différents flacons spécifiques,
- Sur le terrain, en premier lieu, le prestataire des opérations d'échantillonnage remplit le flacon spécifique identifié « Blanc d'eau ultra pure » avec l'eau ultra pure afin de vérifier que l'eau ultra-pure utilisée est exempte du paramètre problématique,
- Sur le terrain, en second lieu, le prestataire des opérations d'échantillonnage conditionne le matériel d'échantillonnage (seau, bouteille intégrée, intermédiaire etc) selon la méthodologie mise en œuvre lors de l'échantillonnage des échantillons d'eau,
- Le prestataire des opérations d'échantillonnage prélève un échantillon du dernier rinçage à l'eau ultra pure et remplit le flacon « Blanc de matériel d'échantillonnage » destiné à l'analyse des paramètres problématiques.
- Le nombre de flacons « Blanc de matériel d'échantillonnage » et de flacons « Blanc d'eau ultra pure » sera à adapter en fonction du nombre de paramètres et les quantités nécessaires en vue de l'analyse.

Les paramètres identifiés à ce jour comme problématiques et pour lesquels il est conseillé de réaliser ce type de contrôle qualité sont :

Classe polluants	Blanc matériel d'échantillonnage	Remarques
Phtalates	oui	Matériel d'échantillonnage en plastique, tuyaux....
HAP	oui	Routes, prélèvements sur engins motorisés ...
Métaux	oui	Matériel d'échantillonnage en plastique, tuyaux....
Etc....		

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

Proposition d'une liste des éléments techniques à fournir par le titulaire du marché

Version 2011

Ces exigences s'appliquent au titulaire du marché et à l'ensemble des sous-traitants.

Avec l'offre :

- ⇒ Document précisant notamment les moyens que le titulaire (ainsi que sous-traitant et cotraitant) mettra à disposition pour assurer la réalisation de la prestation dans les meilleures conditions. Il listera notamment les documents de référence à respecter et proposera un **synoptique** des intervenants habilités (nominatif) en précisant leur rôle et responsabilité dans le processus de l'opération. Ce document détaillera également les réponses aux exigences du CCTP qui ne seraient pas pris en compte par le système d'assurance qualité.
- ⇒ Constitution de l'équipe de prélèvement (2 personnes)
- ⇒ Liste détaillée des préleveurs et preuve de leur qualification (formation)
- ⇒ Les procédures principales relatives aux opérations de prélèvement (par exemple organisation d'une campagne de prélèvement, suivi métrologique des appareillages de terrain, méthodes de prélèvement, moyens mis en œuvre pour s'assurer de l'absence de contamination du matériel utilisé, conditionnement et acheminement des échantillons jusqu'au laboratoire d'analyses).
- ⇒ Procédure de contrôle à réception des flacons, glacières, systèmes de filtration
- ⇒ Protocole de nettoyage du matériel d'échantillonnage (avant campagne et pendant la campagne)
- ⇒ Méthodologie « Blanc de filtration – Blanc de matériel d'échantillonnage » si différente de celle présentée en annexe
- ⇒ Le Certificat COFRAC de la sonde de température ou du thermomètre et copie des certificats de raccordement au système international pour les solutions étalons (pH, conductivité).
- ⇒ Critères d'acceptabilité de la conformité d'un appareil mis en œuvre sur le terrain. (ex : pH : 5 % à 10% de la valeur de l'étalon)
- ⇒ Description du moyen utilisé pour contrôler la température de l'enceinte frigorifique et démonstration de sa performance
- ⇒ Procédure de contrôle des échantillons à réception au laboratoire
- ⇒ Preuve de l'agrément avec la liste des paramètres agréés, les matrices concernées et les méthodes utilisées
- ⇒ Reconnaissance Qualité : Accréditation : justificatifs d'accréditation sur les opérations de prélèvement (si disponible) et d'analyses de substances dans les matrices concernées (numéro d'accréditation + extrait de l'annexe technique sur les substances concernées)
- ⇒ Rapport justifiant les performances des méthodes proposées avec indication du processus analytique en fonction des matières en suspension pour les paramètres organiques
- ⇒ Dossier de validation des méthodes non normalisées, conçues/développées par le laboratoire, normalisées mais employées en dehors de leur domaine d'application prévu pour les substances non accréditées

- ⇒ L'ensemble des informations liées à l'assurance qualité du prestataire d'analyse devront être synthétisées dans le tableau Performances analytiques (Paramètres, Niveau de Reconnaissance, Méthodes, LQ, Rendement de préparation, Blanc, Incertitude...)
- ⇒ Pour chaque type de matrice, préciser le délai de conservation des extraits, minéralisats, sédiments destinés le cas échéant, à des analyses complémentaires
- ⇒ Procédure de vérification et de confirmation de résultats
- ⇒ Procédure de contrôle de la performance analytique (LQ et incertitude, blancs, rendements)
Liste des matériaux certifiés utilisés et synthèse de performance de ces matériaux

Avant chaque campagne :

- ⇒ Liste détaillée du personnel impliqué dans chaque campagne (constitution de l'équipe de 2 personnes) et preuve de qualification

A la fin du contrat :

- ⇒ Pour les eaux souterraines et les plans d'eau, fournir la liste mise à jour des propriétaires et/ou des exploitants des points de suivi

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

Aide technique Assurance Qualité liée à l'analyse Définitions et Recommandations

Version 2011

Rendement d'extraction

L'étape d'extraction d'un échantillon consiste à séparer la substance à analyser de la matrice eau ou de la matrice sédiment, pour lui rendre la chaîne de mesure instrumentale accessible. A cette étape du protocole analytique est associé un rendement, en particulier un rendement d'extraction des micropolluants organiques.

Afin que la mesure subséquente soit la plus représentative possible de la teneur de l'échantillon initial, il est particulièrement important que cette étape permette de récupérer la quantité maximale d'analyte sans apporter de pollution. Un mauvais rendement d'extraction conduit à un résultat sous-estimé (si la valeur obtenue n'est pas corrigée du rendement). Une pollution conduit à un résultat surestimé.

C'est pourquoi le rendement d'extraction est une caractéristique intrinsèque du protocole de mesure, que le laboratoire d'analyses doit connaître et surveiller, et qui doit être connu du commanditaire. Concernant les micropolluants organiques, suivant les substances, un rendement d'extraction de 80 à 120 % est jugé satisfaisant. Pour des familles difficiles, telles que les urées substituées, cette tolérance est généralement élargie à [70, 130] %.

Cette caractéristique influe évidemment sur la limite de quantification d'un protocole de mesure, ainsi que sur l'incertitude associée : de façon schématisée (ou simplifiée) si $\pm 30\%$ de variation sont admis sur l'étape d'extraction sans correction, et en absence d'information supplémentaire sur le rendement d'extraction, l'incertitude associée à cette absence de correction sera de l'ordre de 30 %.

De manière analogue, il convient d'interroger le prestataire sur les moyens qu'il met en œuvre pour s'assurer de la stabilité de cette caractéristique dans le temps, et sur les mesures qu'il prend lorsqu'une déviation apparaît : exemple : si le rendement d'extraction d'une étape de préparation est mesuré à 40 %, le résultat de l'analyse est-il corrigé, ou la préparation recommencée ?

Blanc

Le blanc est une caractéristique à part entière de la maîtrise d'une analyse. Il reflète le soin apporté à préserver l'échantillon des contaminations externes au cours du processus de mesure.

Il existe plusieurs types de blancs, de niveau d'information croissant :

- **Le blanc instrumental** consiste en la mise en œuvre d'un blanc solvant (conditions de solvants identiques à celles des échantillons à analyser à l'issue des étapes de préparation de l'échantillon) qui est analysé au début de chaque série d'analyse afin de vérifier l'intégrité du couplage instrumental : c'est à dire de l'absence de contamination et/ou interférences au niveau du système instrumental (absence de pic chromatographique au temps de rétention et/ou caractéristiques de détection (qui varient selon le type de détection mis en œuvre) de l'analyte ciblée) et vérification de la ligne de base de l'instrument. Répétés au cours de la séquence d'analyses, ils permettent d'une

part de s'assurer de l'absence de contaminations croisées entre les différents échantillons et d'autre part de vérifier l'absence de dérive de la ligne de base (ce qui est un signe indirect du maintien de la sensibilité du système instrumental).

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

- **Le blanc méthode autrement appelé blanc de procédure** consiste en la mise en œuvre d'un matériau test simulé exempt des composés d'intérêt soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'extraction, la purification et l'identification. Réalisé en parallèle à chaque série d'échantillon, il permet de s'assurer du respect des conditions optimales de mise en œuvre de la méthode. Le blanc méthode est un élément déterminant pour garantir que la méthode employée permettra de répondre aux objectifs de la série de mesure qu'ils soient qualitatifs, semi-quantitatifs ou quantitatifs dans le temps où elle a été mise en œuvre.
- **Le blanc de solvant / matériel** (analyses organiques et organométalliques) : consiste en la vérification de l'absence de contamination au niveau de chacun des éléments constitutifs de la méthode globale : instruments et matériels de filtration, solvants d'extraction, instruments et matériels d'extraction, solvants de purification, solvants de conservation, instruments et matériels de purification ; instruments et matériels de reconcentration ; ambiances/environnement. C'est leur mise en œuvre rigoureuse qui permettra l'identification des sources de contamination et/ou interférences et leur maîtrise. Renouvelés dans le temps, ils permettent de s'assurer de la non dérive des conditions optimales de la méthode.
- **Blanc matrice** consiste en la mise en œuvre d'un matériau naturel exempt des composés d'intérêt soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'échantillonnage, l'extraction, la purification et l'identification. Réalisé au cours des étapes de caractérisation des performances de la méthode, c'est un élément déterminant à la démonstration de la spécificité de la méthode. Sa représentativité par rapport aux échantillons à analyser est déterminante à sa pertinence.

L'usage qui est fait de cette mesure de blanc, quelle qu'elle soit, est également très important : le blanc peut soit

- Etre soustrait du résultat de la mesure de l'échantillon. Pour cela, le laboratoire devra avoir des informations/arguments lui permettant d'assurer que la valeur estimée du blanc est une valeur stable et qu'elle est identique pour tous les échantillons analysés de la série considérée. Dans ce cas, la limite de quantification (LQ) sera basse. Il est toutefois nécessaire de connaître la valeur du blanc, valeur réelle ou valeur typique, afin d'être en mesure d'estimer si le calcul qui conduit à la concentration dans l'échantillon présente une bonne sécurité, ou s'il s'agit de deux valeurs du même ordre avant soustraction ;
- Constituer une valeur de contrôle du biais incompressible induit par l'une des composantes du protocole analytique, parfois appelée « limite de quantification instrumentale », qui n'est pas soustraite du résultat de mesure d'un échantillon. Dans ce cas, la valeur rapportée pour un échantillon ne peut être inférieure au blanc, et la LQ doit en tenir compte. Il est, là aussi et pour les mêmes raisons, nécessaire de connaître la valeur du blanc, valeur réelle ou valeur typique.

Dans tous les cas, il est indispensable de savoir si la valeur mesurée a été corrigée et quelles ont été les règles de correction mises en œuvre.

Incertitude

Une note pédagogique « Résultats de mesures et incertitude » a été élaborée en 2008 par AQUAREF. Elle est accessible sous <http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/estimation-un-resultat-de-mesure-et-de-son-incertitude-note-pedagogique> et présente :

- A quoi servent les incertitudes ?
- Quels sont les paramètres dont dépendent les incertitudes ?
- Quels sont les modes d'estimation de l'incertitude ?
- Quelles sont les informations fournies par les incertitudes ?
- Les obligations des laboratoires accrédités ?

L'incertitude de mesure est le paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées (VIM : Vocabulaire International de Métrologie)

L'incertitude de mesure rend compte à la fois, et de manière combinée, de :

- La justesse de la mesure : le résultat annoncé constitue-il une bonne estimation de la « valeur vraie », en général inaccessible ?
- La fidélité de la mesure : si la mesure était dupliquée (dans le même laboratoire d'analyses le même jour, un autre jour, ou dans un autre laboratoire d'analyses), quelle serait la différence observée ?

De multiples méthodes, basées sur le calcul ou au contraire sur la répétition expérimentales, peuvent être employées pour estimer l'incertitude. Elles sont représentatives de sources de variabilité différentes, qui ont chacune leur utilité suivant le contexte d'utilisation du résultat de mesure. Toutefois, la présentation de cette caractéristique intrinsèque de la mesure ne permet pas toujours de savoir si les différentes parties attachent la même signification à ce paramètre, et si c'est bien cette signification qui est pertinente dans le contexte qui les réunit.

C'est pourquoi, entre 2000 et 2003, les laboratoires d'analyses et représentants des pouvoirs publics réunis à l'AFNOR au sein de la commission de normalisation T90Q « qualité de l'eau-assurance qualité des mesures physico-chimiques », ont élaboré la norme NF T90-220, afin de publier la liste des protocoles pertinents d'estimation de l'incertitude de mesure pour l'analyse physico-chimique des eaux, ainsi que des recommandations d'emploi.

L'incertitude associée à un résultat de mesure peut être estimée selon l'une des 3 approches suivantes :

- Approche 1 « *type GUM*¹ » : cette approche repose sur un calcul selon la norme EN 13005, prenant en compte des valeurs issues du contrôle métrologique du processus de mesure, et un part de variabilité attribuée à l'échantillon. Elle nécessite la décomposition mathématique complète du processus de mesure. L'approche GUM peut être utilisée dans tous les cas (si le modèle mathématique peut être décrit) et doit être appliquée à des matrices et des niveaux de concentrations généralement rencontrés par le laboratoire d'analyses. Seule cette approche permet d'évaluer l'importance relative des différentes sources d'incertitude. C'est l'approche la plus difficile à mettre en œuvre de façon générale.

¹ Norme NF ENV 13005 -1999- (GUM) : « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure »

- Approche 2 « *type carte de contrôle* » : cette approche, découlant de l'exploitation des cartes de contrôle du processus de mesure, réalisées à partir de l'analyse de solutions synthétiques/matériaux de références certifiés, caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient être observée en cas de nouvelle analyse de l'échantillon par le même laboratoire d'analyses dans un délai compatible avec sa conservation.

Si elle est réalisée sur un matériau de référence représentatif de la matrice à un niveau de concentration, l'incertitude est exploitable directement à ce niveau de concentration. Si elle est réalisée sur un matériau synthétique à un niveau de concentration, l'incertitude représente a priori une incertitude minimisée qui ne tient pas compte entre autre de l'effet matrice de l'échantillon à ce niveau de concentration. La valeur d'incertitude ainsi déterminée n'est utilisable qu'au(x) niveau(x) de concentration étudié(s).

- Approche 3 « *type essais interlaboratoire* » : l'incertitude indiquée résulte de l'exploitation des données issues des essais interlaboratoires auquel le laboratoire d'analyses a participé. Elle représente la valeur maximale de la dispersion couramment observée pour des résultats produits par plusieurs laboratoires d'analyses différents sur le même échantillon.

L'approche 1 est rare en analyse instrumentale (ex : MES par méthode gravimétrique), la décomposition mathématique totale d'un processus de mesure étant complexe et les calculs résultants longs.

Suivant le but poursuivi, les approches 2 ou 3 pourront être recevables :

- L'approche 2 réalisée sur un matériau synthétique est acceptable pour la détermination des métaux sur les eaux sans effet matrice ;
- L'approche 4 donnera une évaluation de la variation induite par l'intervention de plusieurs laboratoires d'analyses en même point de mesure.

Dans tous les cas, il convient de vérifier que ces approches ont été mises en œuvre sur le domaine de concentrations étudiées.