

Guide

Service des Risques
Technologiques

Sous-Direction des
Risques Chroniques
et du Pilotage

Bureau de la
Nomenclature des
Emissions
Industrielles et des
Pollutions des Eaux

Février 2022

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



**MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

Ministère de la Transition écologique

Historique des versions du document

Version	Date	Commentaire
0	12/04/17	Document de travail
1	16/02/18	Version accompagnant l'entrée en vigueur de l'AM RSDE
2	14/02/2022	Version apportant des clarifications

Guide élaboré en collaboration avec les experts de l'INERIS

Relecteurs

Maïna BREMAUD – SRT/SDRCP/BNEIPE

Loïc MALGORN – SRT/SDRCP/BNEIPE

Sommaire

1 -	Modalités de mise en œuvre des contrôles des émissions dans l'eau	5
1.1 -	Préambule.....	5
1.2 -	Mise en œuvre d'un programme de surveillance des émissions.....	6
1.2.1 -	Cas d'un programme de surveillance réalisé en intégralité par l'exploitant	7
1.2.2 -	Cas d'un programme de surveillance dont la mise en œuvre est sous-traitée en partie ou dans sa totalité	8
1.2.3 -	Cas particulier d'un site soumis au suivi régulier des rejets.....	9
1.3 -	Contrôle initial de calage – Contrôle externe de recalage – Contrôle inopiné.....	10
2 -	Prescriptions techniques applicables pour l'échantillonnage et l'analyse des substances soumises à surveillance dans les rejets aqueux des ICPE.....	11
2.1 -	Modalités de réalisation des opérations d'échantillonnage	11
2.1.1 -	Conditions générales de l'échantillonnage	11
2.1.2 -	Mesure de débit en continu	12
2.1.3 -	Échantillonnage	13
2.1.3.a -	Rejet continu	13
2.1.3.b -	Rejet ponctuel ou discontinu	13
2.1.4 -	Matériels	14
2.1.4.a -	Echantillonneur automatique	14
2.1.4.b -	Canne d'échantillonnage, flacon	16
2.1.5 -	Préparation et conservation des échantillons	16
2.1.6 -	Transport des échantillons.....	17
2.1.6.a -	Généralités	17
2.1.6.b -	Spécificités transport des échantillons DROM en vue de l'analyse des substances.....	17
2.1.7 -	Prise en charge des échantillons.....	18
2.2 -	Modalités de réalisation des analyses.....	19
2.2.1 -	Effluents chargés	19
2.2.2 -	Méthodes de référence et performances analytiques.....	20
2.2.2.a -	Homogénéisation des échantillons.....	21
2.2.2.b -	Paramètres indiciaires	21
2.2.2.c -	Métaux.....	24
2.2.2.d -	Substances dangereuses de l'état chimique et polluants spécifiques de l'état écologique	24
2.2.2.e -	Substances volatiles.....	24

2.2.2.f - Chloroalcanes à chaînes courtes	25
2.2.3 - Validation des résultats.....	25
2.2.3.a - Blancs de matériels de prélèvement.....	25
2.2.3.b - Blancs de méthode.....	26
2.2.3.c - Utilisation de matrices représentatives pour la validation de méthodes	26
2.2.4 - Restitution des données dans le cas de l'analyse de fractions séparées.....	27
2.2.4.a - Rendu des résultats.....	27
2.2.4.b - Rendu de la LQ phase particulaire (mg/kg)	28
2.2.4.c - Rendu de la LQ phase particulaire (équivalent) (µg/L).....	28

1 - Modalités de mise en œuvre des contrôles des émissions dans l'eau

1.1 - Préambule

Les différents types de contrôles réalisés sur les rejets aqueux d'une ICPE sont :

- Le programme de surveillance : l'échantillonnage et l'analyse des paramètres caractéristiques des rejets sont effectués sous la responsabilité de l'exploitant. La surveillance peut être réalisée par l'exploitant seul ou sous-traitée en partie ou en totalité ;
- Le contrôle initial de calage : il est réalisé au démarrage d'une surveillance, uniquement dans le cas où l'exploitant réalise seul la surveillance des rejets et en absence de reconnaissance tel que l'accréditation et/ou l'agrément. Ce contrôle incluant l'échantillonnage et l'analyse est réalisé dans le but de prouver que les protocoles et matériels utilisés par l'exploitant pour la surveillance/autosurveillance est conforme aux exigences décrites dans ce guide ;
- Le contrôle externe de recalage (ou de comparaison) : il est à réaliser à une fréquence fixée dans les arrêtés ministériels et/ou arrêtés préfectoraux des sites (souvent *a minima* annuelle). Ce contrôle incluant l'échantillonnage et l'analyse est réalisé dans le but de s'assurer de l'absence de dérive de la surveillance réalisée sous la responsabilité de l'exploitant. Il consiste à comparer les résultats d'analyses réalisés sur un même échantillon d'une part par l'exploitant et d'autre part par un prestataire externe reconnu ;
- Le contrôle inopiné : il s'agit d'un contrôle mandaté par l'inspection aux frais de l'exploitant.

La surveillance des émissions dans l'eau englobe une succession d'étapes : une étape d'échantillonnage/mise en flacon, une étape de transport et une étape d'analyse. Ces différentes étapes peuvent être réalisées par des entités différentes. Selon les acteurs réalisant l'opération (exploitant, organisme de prélèvement, laboratoire prestataire), les exigences en termes de reconnaissance sont différentes et sont dépendantes du type de contrôle à réaliser.

Les exigences en termes de reconnaissance s'appuient sur deux référentiels : l'accréditation et/ou l'agrément.

- L'accréditation : reconnaissance formelle de la compétence d'un organisme à réaliser des activités spécifiques telles que des opérations d'échantillonnage et/ou des analyses selon la norme NF EN ISO/CEI 17025. En France, l'organisme officiel désigné par l'État pour décerner l'accréditation est le COFRAC. La démarche d'accréditation peut être soit volontaire, soit imposée par une disposition réglementaire. Chaque organisme accrédité possède une attestation

d'accréditation précisant la date de fin de validité et une annexe technique qui liste les types d'échantillonnages ou les substances et les eaux concernées. Ces informations sont accessibles sur le site <https://www.cofrac.fr/>.

Dans le cadre de la surveillance des émissions aqueuses des ICPE, l'accréditation est exigée pour :

- Les organismes de prélèvement intervenant lors des contrôles (contrôle initial de calage, contrôle externe de recalage, contrôle inopiné) ou lorsqu'un organisme de prélèvement réalise le programme de surveillance des rejets. L'accréditation exigée est l'échantillonnage automatique avec asservissement au débit sur la matrice « eaux résiduaires » en vue d'analyse selon le référentiel FD T-90-523-2 ;
 - Les laboratoires d'analyses réalisant le programme de surveillance des rejets ou les contrôles (uniquement dans le cas où l'agrément n'existe pas pour une substance donnée). L'accréditation exigée porte sur la matrice « eaux résiduaires » pour chaque substance à analyser.
- **L'agrément** : reconnaissance de la satisfaction, par un laboratoire d'analyse accrédité, d'exigences complémentaires du ministère chargé de l'environnement pour la réalisation de certaines analyses selon la norme NF EN ISO/CEI 17025. Ces exigences non prises en compte par l'accréditation (entre autres : fréquence des essais d'inter-comparaison, limite de quantification imposée (LQ), format d'échange de données) ont pour but d'améliorer la qualité des données et de faciliter leur interopérabilité. La liste des laboratoires agréés est accessible sous le site <http://www.labeau.ecologie.gouv.fr/>.

Dans le cadre de la surveillance des émissions aqueuses des ICPE, l'agrément est exigé pour les laboratoires d'analyse intervenant lors des contrôles (contrôle initial de calage, contrôle externe de recalage, contrôle inopiné). L'agrément exigé porte sur la matrice « eaux résiduaires » pour chaque substance à analyser.

1.2 - Mise en œuvre d'un programme de surveillance des émissions

Dans le cas de la mise en place d'un programme de surveillance, les opérations d'**échantillonnage** peuvent être réalisées par :

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

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

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

Les opérations d'**analyses** peuvent être réalisées par :

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

La sous-traitance analytique est autorisée.

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

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

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

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

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

A ce titre l'exploitant devra disposer :

- D'un plan de localisation des divers points de rejet de l'établissement, identifiant les rejets d'eaux pluviales et d'effluents, ainsi que l'emplacement des points de rejet équipés pour réaliser le suivi des macropolluants, des substances caractéristiques à son activité industrielle et des autres substances dangereuses (substances de l'état chimique, polluants spécifiques de l'état écologique) ;
- D'un schéma de présentation du dispositif de dépollution, ou des installations de prétraitement avant rejet. Ce schéma indique la localisation des appareils de mesures et des points d'échantillonnage ;
- D'un schéma de dimensionnement du canal de rejet ou de la conduite fermée de rejet ;
- D'un personnel qualifié pour la réalisation du programme de surveillance (échantillonnage et analyse) ;
- D'un descriptif du mode d'échantillonnage des effluents mentionnant en particulier :
 - Le type de dispositif d'asservissement au débit ;
 - Les principales caractéristiques techniques du matériel de prélèvement comprenant la nature des matériaux constituant l'échantillonneur (ceux-ci devant, le cas échéant, permettre l'analyse simultanée des macropolluants, des substances caractéristiques de l'activité industrielle, des autres substances dangereuses) et les enregistrements documentaires attestant de l'absence de contamination du matériel de prélèvement ;
 - Le protocole de vérification des critères métrologiques du matériel de prélèvement (justesse et répétabilité du volume unitaire) et les

enregistrements des contrôles réalisés attestant de la conformité du matériel à ces critères ;

- Le mode de conditionnement des échantillons (dont la méthodologie mise en œuvre pour l'étape d'homogénéisation du volume collecté et le respect du critère de conformité pour le système d'homogénéisation en s'appuyant sur le FD T 90-523-2) ;
- Des modalités d'acheminement des échantillons jusqu'au laboratoire ;
- De l'identification du matériel d'analyse, des méthodes utilisées et des performances des méthodes, parmi lesquelles la limite de quantification (déterminée par exemple selon NF T90-210) et l'incertitude de mesure (déterminée par exemple selon NF EN ISO 11352), pour chaque substance dont les analyses sont réalisées dans l'établissement ou, le cas échéant, les coordonnées du laboratoire auquel les analyses sont confiées ;
- Des enregistrements attestant d'un calage initial des performances des méthodes analytiques de l'exploitant par rapport à un laboratoire agréé ;
- Des modalités de validation périodique du dispositif d'autosurveillance : audits internes, audits externes, vérifications, recalages et participation à des comparaisons inter-laboratoires sur les matrices eaux résiduaires pour les paramètres concernés ;
- Des résultats des contrôles métrologiques, tous les éléments attestant de la conformité des dispositifs de mesure et les coordonnées de l'organisme habilité choisi pour procéder au diagnostic de fonctionnement, ainsi que la fréquence des opérations de contrôle.

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

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

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

- L'accréditation de l'organisme de prélèvement pour l'échantillonnage automatique avec asservissement au débit sur la matrice « eaux résiduaires », notamment par la transmission des informations suivantes : numéro d'accréditation et extrait de l'annexe technique sur les opérations d'échantillonnage en eaux résiduaires ;
- L'accréditation du laboratoire prestataire des analyses sur la matrice « eaux résiduaires » pour chaque substance, notamment par la transmission des informations suivantes : numéro d'accréditation, extrait de l'annexe technique sur l'analyse des eaux résiduaires, les limites de quantification (LQ) et les incertitudes de mesure associées ;
- L'atteinte des limites de quantification des couples « paramètre-matrice » inférieures ou égales à 30% des valeurs limites d'émission réglementaires applicables. Toutefois, si le respect des 30% de la valeur limite d'émission conduit à une limite de quantification à atteindre inférieure à la limite de quantification réglementaire (Arrêté du 27 octobre 2011 portant sur les modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre

du code de l'environnement et l'avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques en vigueur), la LQ réglementaire reste la référence. Ce critère permettra de déclarer le rejet conforme/non conforme en prenant en compte l'incertitude de mesure.

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

Certains sites sont soumis au suivi régulier des rejets (SRR) au titre de l'article R. 213-48-6 du code de l'environnement pour la détermination de leur montant de redevance pour pollution de l'eau d'origine non domestique. Dans ce cadre, le dispositif de suivi fait l'objet d'un agrément spécifique de l'agence de l'eau, qui est reconnu par l'inspection des ICPE conforme à ses propres exigences.

A noter que les paramètres et substances à suivre pour calculer la redevance peuvent être différents ou pour partie similaires aux paramètres du programme de surveillance au titre de la réglementation ICPE.

Si un site est soumis au suivi régulier des rejets, l'exploitant fournira à l'inspection en amont du début du programme de surveillance la décision relative à l'agrément du dispositif de suivi régulier des rejets qui lui aura été délivrée par l'agence de l'eau ainsi que le dernier rapport de diagnostic de fonctionnement du dispositif. Cet agrément est subordonné entre autres à la conformité des dispositifs de mesure, de prélèvement et d'analyses vis-à-vis des normes et des règles de l'art en vigueur. Dans le cas où les éléments fournis sont validés par l'agence de l'eau, alors le dispositif de suivi des rejets mis en œuvre par l'industriel est considéré conforme pour l'ensemble des substances du programme de surveillance.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Cette partie définit les méthodes à respecter pour la détermination des quantités de macro-polluants, de substances caractéristiques des activités industrielles et des autres substances dangereuses lors de la mise en œuvre d'un contrôle des émissions. Ces prescriptions s'appliquent pour l'ensemble des contrôles (programme de surveillance, contrôle initial de calage, contrôle externe de recalage et contrôle inopiné).

2.1 - Modalités de réalisation des opérations d'échantillonnage

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

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

2.1.1 - Conditions générales de l'échantillonnage

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

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

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

conserve la possibilité d'utiliser un matériel de flaconnage différent s'il dispose de données expérimentales permettant de justifier ce choix.

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

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

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

2.1.2 - Mesure de débit en continu

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

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

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

En l'absence de dispositifs normalisés au niveau du rejet terminal sur le site de l'établissement (par exemple : absence de canal de mesure équipé d'un déversoir ou de conduite fermée), l'opérateur de prélèvement devra mettre tout en œuvre pour mesurer le débit en continu en confectionnant ou déployant au niveau du rejet terminal les outils les plus pertinents et si possible normalisés.

En dernier recours, si l'opérateur de prélèvement est dans l'impossibilité d'installer un débitmètre, l'estimation du débit pourra s'appuyer sur :

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

Dans tous les cas, l'exploitant ou le prestataire de prélèvement devra lors de la restitution des données préciser la méthodologie et les équipements mis en œuvre pour la mesure de débit, et le cas échéant les risques associés sur le résultat final.

2.1.3 - Échantillonnage

Selon le type de déversement des rejets (rejet continu, rejet discontinu, rejet ponctuel) vers le milieu récepteur ou vers le réseau d'assainissement, la technique d'échantillonnage pourra être différente.

2.1.3.a - Rejet continu

L'échantillonnage à mettre en œuvre devra être un échantillonnage automatique à température contrôlée proportionnel au débit sur une durée de 24 heures et représentatif de l'activité journalière de l'établissement.

Dans le cas où il s'avérerait impossible d'effectuer un échantillonnage proportionnel au débit du rejet (par exemple incompatibilité du matériel, éloignement entre débitmètre et échantillonneur), l'échantillonnage automatique à température contrôlée pourra être réalisé proportionnel au temps. Dans ce cas, il sera nécessaire de procéder à une reconstitution de l'échantillon moyen (sous réserve d'avoir utilisé un échantillonneur équipé de 24 flacons) et d'avoir collecté en parallèle les informations liées au débit et à son évolution sur cette période. Ces informations pourront être estimées à partir de renseignements tels que les compteurs d'eau, le bilan hydrique ou une mesure de débit réalisée en parallèle. Une méthodologie est présentée dans le fascicule FD T 90-523-2.

2.1.3.b - Rejet ponctuel ou discontinu

Le recours à un prélèvement ponctuel directement dans la bâchée ou le bassin n'est pas approprié. La raison est que le volume contenu en bâchée ou en bassin n'est pas homogène sur toute la colonne d'eau. Les substances présentes dans le rejet vont selon leurs propriétés physico-chimiques soit s'absorber sur les particules et décanter lentement en fond de bassin, soit se volatiliser ou se solubiliser dans la phase dissoute. Au moment de l'ouverture de la vanne ou de la pompe de vidange, le volume collecté dans la bâchée ou le bassin sera perturbé et une remise en suspension des particules aura lieu (particules en suspension qui n'auraient pas été prises en compte si un prélèvement ponctuel était mis en œuvre).

Pour les rejets ponctuels ou discontinus qui sont collectés, dans des bâchées, des bassins ou des cuves, avant d'être déversés vers le milieu récepteur, vers un réseau d'assainissement ou autre, l'échantillonnage devra être réalisé :

- De façon automatique à température contrôlée proportionnel au temps de fonctionnement de la pompe de vidange ou d'ouverture de la vanne de rejet, si la sortie est aménagée pour accueillir dans les bonnes conditions d'installation l'échantillonneur. Afin d'obtenir un échantillon moyen représentatif, plusieurs prises d'échantillons devront être collectées (*a minima* 5 échantillons) à un pas de temps couvrant la durée de vidange de la bâchée ou du bassin. La mesure du volume déversé devra être enregistrée ;
- De façon ponctuelle pendant toute la durée de la vidange, si la sortie ne permet pas d'installer un échantillonneur automatique selon les bonnes pratiques, ou si le temps de vidange est de courte durée (30 minutes à 3 heures). Il conviendra de réaliser plusieurs prises d'échantillons réparties sur la durée de vidange (*a minima* 5 échantillons). Le volume prélevé à chaque prise d'échantillon devra être identique et être déversé dans un flacon collecteur de grande capacité et inerte vis-à-vis des paramètres à rechercher. Ce flacon de grande capacité devra être stocké à une température contrôlée pendant et jusqu'à la fin de l'opération. La mesure du volume

déversé devra être enregistrée.

Dans tous les cas, si le temps de vidange est supérieur à 1 heure, le nombre de prises d'échantillons devra être au minimum de 5 prises d'échantillons par heure.

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

2.1.4 - Matériels

Le matériel à utiliser dans le cadre de la surveillance devra être inerte vis-à-vis des substances et des paramètres soumis à la surveillance dans les rejets aqueux. Il devra être choisi en fonction de sa compatibilité avec les paramètres recherchés et notamment devra garantir l'absence d'interférence physico-chimique avec les paramètres à rechercher.

L'utilisation de matériels contenant des raccords en laiton ; en plastique pigmenté ou en polychlorure de vinyle non alimentaire (PVC) sont à proscrire. Ces matériaux sont reconnus comme pouvant relarguer des métaux (zinc, cadmium etc.) et des composés organiques.

Le matériel englobe tous les éléments entrant en contact avec l'échantillon, à savoir l'échantillonneur automatique, le flacon ou bécquet de la canne de prélèvement, le système d'homogénéisation, les flacons destinés à l'analyse, etc.

La norme FD T 90-523-2 définit des dispositions pour la sélection, le nettoyage du matériel ainsi que les contrôles métrologiques à mener sur l'échantillonneur et les critères à respecter.

L'exploitant ou le prestataire de prélèvement devra, avant toute opération d'échantillonnage :

- Nettoyer, décontaminer à l'aide du protocole éprouvé et validé de la norme FD T 90-523-2 :
 - L'échantillonneur (tuyau d'aspiration, flacon collecteur et bol le cas échéant) et le système d'homogénéisation ;
 - Le bécquet /flacon de la canne de prélèvement ainsi que le flacon collecteur le cas échéant ;
- Réaliser un contrôle métrologique de l'échantillonneur (justesse et répétabilité du volume unitaire) et du flacon ou bécquet de la canne de prélèvement (répétabilité du volume). La répétabilité et la justesse ne doivent pas être en dehors de +/- 5% chacune.

2.1.4.a - Echantillonneur automatique

Dans le cas d'un recours à un échantillonneur automatique, celui-ci devra être réfrigéré, fixe ou portable, ayant la capacité à constituer un échantillon pondéré en fonction du débit et /ou du temps sur toute la période considérée. La température de l'enceinte de l'échantillonneur devra être de 5 ± 3 °C durant toute l'étape de prélèvement. Pour cela, il est recommandé de contrôler la température au minimum en début et fin d'opération. L'un des critères possibles de sélection d'un échantillonneur est le respect des exigences de performance définies dans la norme NF EN 16479.

L'échantillonneur mono-flacon devra être utilisé dans le cas d'échantillonnage proportionnel au débit. Dans le cas d'échantillonnage proportionnel au temps, c'est l'échantillonneur multi-flacons (24 flacons) qui sera utilisé afin de reconstituer un échantillon moyen.

L'échantillonneur fixe peut très facilement passer d'un mode mono-flacon à multi-flacons. Ce changement nécessite l'achat de flacons complémentaires et une modification de la programmation de l'échantillonneur, modification pouvant être réalisée directement par l'exploitant.

Pour des raisons de qualité de la mesure, l'utilisation en l'état de l'échantillonneur pour la surveillance des paramètres tels que la Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours (DBO5), la Demande Chimique en Oxygène (DCO), les Matières en Suspension (MES), l'azote et le phosphore n'est pas adaptée pour le suivi des substances dangereuses. L'échantillonneur devra être légèrement modifié. Les modifications porteront sur le remplacement :

- Du tuyau d'aspiration, généralement en plastique renforcé pour la recherche des macro-polluants, par un tuyau en téflon, matériau inerte vis-à-vis des substances ;
- Du mono-flacon collecteur, généralement en plastique, par un mono-flacon en verre ;
- Du bol de prélèvement (cas d'un échantillonneur pompe à vide), généralement en plastique, par éventuellement un bol en verre.

Le FD T 90-523-2 liste les matériaux à utiliser pour la surveillance des substances dangereuses.

Lorsque la surveillance concerne les macro-polluants et les substances dangereuses, un seul échantillonneur est mis en œuvre dans la configuration « substances dangereuses », à savoir : échantillonneur équipé d'un tuyau d'aspiration en téflon et d'un flacon collecteur en verre.

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



Figure 1 : Exemple d'échantillonneurs automatiques réfrigérés : à gauche une illustration d'un échantillonneur fixe pour l'autosurveillance classique (macro-polluants et métaux), à droite deux échantillonneurs portatifs.

2.1.4.b - Canne d'échantillonnage, flacon

La canne d'échantillonnage ou le flacon pour réaliser l'opération d'échantillonnage manuelle (Rejet ponctuel ou discontinu) doit être dédié à cette opération et en aucun cas être utilisé à d'autres fonctions.



Figure 2 : A gauche canne de prélèvement en inox, au centre canne de prélèvement en polyéthylène et à droite flaconnage en verre (blanc, ambré) et en polyéthylène selon les substances recherchées.

2.1.5 - Préparation et conservation des échantillons

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

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

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

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

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

2.1.6 - Transport des échantillons

2.1.6.a - Généralités

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

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

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

2.1.6.b - Spécificités transport des échantillons DROM en vue de l'analyse des substances

❖ Transport des échantillons vers la métropole

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

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

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

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

❖ Paramètres non transportables en métropole

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

La liste des paramètres concernés est présentée au Tableau 1.

Paramètre	Code SANDRE	Analyses à réaliser
Matières en suspension (MES)	1305	localement dans les DROM
DBO ₅	1313	localement dans les DROM
DCO	1314	localement dans les DROM
ST-DCO	6396	localement dans les DROM
Azote global (azote kjeldhal + Nitrites + Nitrates)	1551	localement dans les DROM
Carbone organique (COT)	1841, support 23 (eau brute non filtrée)	localement dans les DROM ou sous 3 jours dans un laboratoire de métropole si l'échantillon est acidifié à pH < 2 avec H ₂ SO ₄ ou H ₃ PO ₄

Tableau 1 : Liste des paramètres non transportables en métropole

L'analyse de ces paramètres devra être réalisée localement même si le laboratoire d'analyse DROM ne dispose pas des niveaux d'exigences en termes de reconnaissance (agrément ou accréditation) pour un ou plusieurs de ces paramètres.

Toutefois, afin de garantir la qualité des données de mesure, il est impératif, que le laboratoire DROM dispose de procédures nécessaires à assurer la fiabilité et la reproductibilité de ses pratiques analytiques, et des enregistrements démontrant leur adéquation.

A ce titre, il devra mettre à disposition du demandeur, les éléments listés en Méthodes de référence et performances analytiques.

2.1.7 - **Prise en charge des échantillons**

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

Le laboratoire en charge des analyses devra respecter des délais de mise en analyse compatibles avec les prescriptions des normes en vigueur ou les dispositions validées par le laboratoire. Le délai de mise en analyse correspond au temps entre la fin de l'échantillonnage et les étapes analytiques critiques destinées à éviter l'évolution de l'échantillon.

Par défaut (et sauf indication contraire des normes en vigueur), le laboratoire devra démarrer au plus tard le lendemain de la fin de l'échantillonnage sans rupture de la chaîne du froid, les étapes analytiques critiques destinées à éviter l'évolution de l'échantillon pour le paramètre considéré, à savoir filtration/centrifugation et/ou stabilisation (ajout agent de conservation, froid...) et/ou extraction.

Un délai de mise en analyse plus long peut être accepté sous réserve que la stabilité du paramètre soit démontrée (preuve documentaire ou expérimentale) et que ce délai de mise en analyse n'ait pas d'autre impact sur la fiabilité des analyses. Le laboratoire en charge des analyses devra être en mesure de communiquer ces informations à l'exploitant.

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

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

2.2 - Modalités de réalisation des analyses

2.2.1 - Effluents chargés

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

Les fractions du support eau pouvant être analysées sont précisées dans le tableau 3. Ces fractions sont codifiées par le Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau (SANDRE) et présentées dans le Tableau 2.

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

Tableau 2 : Fractions analysées sur le support eau

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

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

Lorsqu'une séparation des phases doit être mise en œuvre, il est impératif d'homogénéiser l'échantillon au préalable et pendant la phase de prélèvement.

Afin de préserver la comparabilité des données, il est recommandé de réaliser systématiquement la filtration des échantillons sur un filtre en fibre de verre de diamètre de pore équivalent à 0,7 µm. En cas de colmatage, cette ultime étape de filtration pourra être précédée d'une première étape de filtration (ex. 1,2 µm) ou de centrifugation.

Le laboratoire doit veiller à ce que ces étapes de séparation n'impactent pas l'intégrité de l'échantillon (contamination de la phase dissoute, adsorption sur le filtre...), notamment en réalisant des blancs et des contrôles par dopage.

2.2.2 - Méthodes de référence et performances analytiques

Les méthodes de référence pour l'analyse des rejets aqueux à appliquer sont définies dans l'avis en vigueur sur les méthodes normalisées de référence pour les mesures dans l'air, l'eau et les sols dans les installations classées pour la protection de l'environnement.

En absence de méthodes de référence, les méthodes d'analyse à mettre en œuvre par le laboratoire devront être (par ordre de priorité) :

- Des méthodes pour lesquelles le laboratoire est agréé ;
- Des méthodes pour lesquelles le laboratoire est accrédité selon le référentiel NF EN ISO/CEI 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée dans l'offre si cette option est choisie) ;
- En l'absence d'accréditation, des méthodes validées pour le domaine d'application considéré (matrice et gamme de concentration) suivant les exigences de la norme NF EN ISO/CEI 17025 (ou référentiel équivalent – l'équivalence devra être précisément argumentée dans l'offre). Le référentiel technique de caractérisation de performances des méthodes d'analyse des eaux est la norme NF T 90-210 (2018). Les incertitudes doivent être établies suivant la norme NF ISO 11352.

Les limites de quantification à respecter pour les paramètres indiciaires, les substances caractéristiques des activités industrielles et autres substances dangereuses dans les eaux résiduaires sont définies dans l'avis en vigueur relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, en application de l'arrêté du 27 octobre 2011 portant sur les modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement.

En complément et afin de garantir la qualité et la traçabilité de la mesure :

- Le laboratoire tiendra à disposition du demandeur la justification des méthodes utilisées. Leur traçabilité documentaire devra être assurée par le laboratoire y compris le contrôle en routine des performances ;
- Le laboratoire justifiera dans un document synthétique les performances des méthodes proposées ; le laboratoire précisera sa politique quant à la prise en compte du rendement d'extraction et des blancs dans l'expression des résultats pour l'analyse des composés organiques ; des précisions sur ces points sont apportées dans des documents spécifiques ;
- Les intervenants en charge de l'analyse devront être qualifiés par leur organisme d'appartenance ;
- Le laboratoire signalera au demandeur préalablement à la campagne d'analyse concernée toutes modifications, notamment celles concernant les méthodes d'analyse ou leurs performances ;
- Au moins une fois par campagne et si besoin par une procédure simplifiée, le laboratoire s'engagera à vérifier expérimentalement qu'il respecte toujours les performances analytiques déclarées en termes de limites de quantification, de rendement d'extraction et de blancs de méthode (i.e. : vérification sur une matrice représentative, par exemple celles décrites dans la norme FD T90-230, avec mise en œuvre de l'ensemble de la méthode d'analyse, vérification des rendements...). En cas de modifications de ces performances, le laboratoire doit avertir le demandeur immédiatement et des actions correctives devront être engagées.
- Le laboratoire devra apporter une attention particulière à la qualité des étalons analytiques (nature, titration, pureté, traçabilité).

Pour les substances pour lesquelles des comparaisons inter-laboratoires de type essais d'aptitude ne sont pas disponibles, il est recommandé la mise en place et la réalisation, par le laboratoire, de contrôles qualité supplémentaires : analyse en routine à une fréquence déterminée sur des matrices réelles ou sur matériaux de référence (certifiés), comparaison inter-laboratoires autre qu'un essai d'aptitude, analyse de confirmation par une méthode complémentaire, ... Les résultats de ces contrôles devront être tenus à la disposition du demandeur.

2.2.2.a - Homogénéisation des échantillons

En raison de leur matrice complexe et de la présence de matières en suspension (MES), les échantillons d'eaux résiduelles peuvent présenter une très forte hétérogénéité. Il est recommandé de mettre en place un protocole permettant de garantir l'homogénéité des échantillons lors de la prise d'essai. Cette homogénéisation devra être réalisée avant tout prélèvement pour remettre en suspension les particules et pendant toute la phase de prélèvement des prises d'essai pour analyse. Des documents normatifs mentionnent des exigences d'utilisation de dispositifs d'homogénéisation dans le cas d'échantillons à forte charge en MES (par exemple, ISO 15681, ISO 20236).

2.2.2.b - Paramètres indiciaires

Les paramètres indiciaires sont des paramètres indicateurs de la présence d'un type de polluants sans connaissance détaillée de la présence effective et de la contribution

quantitative respective des espèces chimiques susceptibles de participer à la valeur numérique.

Les paramètres indiciaires susceptibles d'être surveillés dans les émissions d'une ICPE sont précisés dans le Tableau 3.

Paramètres indiciaires	Code SANDRE
Carbone Organique Total (COT)	1841
Chloroalcanes C10-C13	1955
Couleur	1309
Cyanures libres	1084
DBO ₅	1313
DCO	1314
Halogènes des composés organiques adsorbables (AOX)	1106
Hydrocarbures totaux (cas général : Somme de l'indice hydrocarbure et de l'indice hydrocarbure volatil)	7009
Hydrocarbures totaux (industries pétrolières)	7009 ou 7008
Indice cyanures totaux	1390
Indice phénol (cas général)	1440
Indice phénol (industries pétrolières)	1440 ou 7487
Legionella pneumophila Legionella species	1048
Matières en suspension (MES)	1305
pH	1302
ST DCO	6396
Substances lipophiles peu volatiles (substances extractibles à l'hexane, SEH)	7464

Tableau 3 : Liste des paramètres indiciaires et code Sandre associé

Les méthodes à mettre en œuvre sont celles définies dans l'avis en vigueur sur les méthodes normalisées de référence pour les mesures dans l'air, l'eau et les sols dans les installations classées pour la protection de l'environnement.

Demande Chimique en Oxygène (DCO) :

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

Deux variantes de la méthode de mesure de la DCO existent : la méthode à reflux dite de référence (norme NF T 90-101) et la micro-méthode ou ST-DCO (norme ISO 15705). Seule la méthode de référence est autorisée pour la vérification de la conformité des rejets à la valeur limite d'émission prescrite (VLE), néanmoins, l'utilisation de la norme ISO 15705 pour la mesure du paramètre ST-DCO est possible

si cette pratique correspond à celle régulièrement mise en œuvre dans le cadre de la surveillance, avec les limitations suivantes :

- Respect des plages d'emploi des tubes. En particulier, la dilution du rejet avec une eau de distribution, ou de laboratoire, lorsque le résultat constaté se trouve en dehors de la plage du tube, est formellement proscrite. Le laboratoire emploiera le type de tube correspondant à la plage supérieure ;
- Emploi de la norme NF T90-101 pour les effluents très chargés en MES, comme par exemple les rejets issus de l'industrie agroalimentaire, et/ou présentant une coloration interférente à la photométrie ;
- Dilution possible du rejet pour les effluents présentant une concentration en chlorures supérieure à 1g/L. Dans ce cas, la limite de quantification rehaussée du facteur de dilution doit être compatible avec l'objectif visé (valeur limite d'émission prescrite). Si la dilution ne permet pas de respecter l'objectif visé alors la norme NF T 90-101 est utilisée ;
- Basculement sur un autre paramètre pouvant apporter des informations sur les matières oxydables de l'échantillon, comme le Carbone Organique Total (COT). La méthode à utiliser sera la norme NF EN 1484. Ce basculement est mis en œuvre si la norme NF T 90-101 (après dilution du rejet très chargé en chlorures) ne permet pas de respecter l'objectif visé (suite au rehaussement de la limite de quantification).

Si cette méthode est utilisée dans le cadre de la surveillance, un calage initial et régulier est nécessaire avec la méthode de référence NF T 90-101.

En raison de l'usage de dichromate de potassium contenant du Chrome VI identifié par la réglementation REACH comme une « substance extrêmement préoccupante » la substitution de la mesure du paramètre DCO par une méthode utilisant une quantité moindre de Chrome VI (ST-DCO) ou par une méthode n'en utilisant pas (COT) fait l'objet de discussions au niveau européen. Le rapport rédigé par l'INERIS¹ présente les avantages et les limites des 2 solutions soulevées :

Le remplacement de la mesure de la DCO par le paramètre ST-DCO :
cette solution permettrait d'assurer une continuité dans le suivi des rejets en utilisant des quantités moindres de chrome VI (en accord avec les exigences de REACH) et en évitant tout rejet dans l'environnement puisque les tubes sont pris en charge et recyclés par le fournisseur. Si son usage à terme est généralisé, un calage avec la méthode de référence pourrait être envisagé afin de vérifier sa faisabilité sur le rejet et adapter le cas échéant les VLE.

Le remplacement de la mesure de la DCO par le paramètre COT :
Cette solution permettrait d'éviter l'utilisation de chrome VI mais le paramètre COT ne mesure en tant que carbone que les molécules organiques présentes dans l'eau, il n'englobe pas l'état d'oxydation de la matière organique et ne mesure pas les autres éléments liés organiquement qui contribuent à la préemption en oxygène du rejet sur le milieu ainsi mesuré. Afin d'assurer une continuité dans le suivi des rejets, l'établissement d'un facteur de corrélation entre ces deux paramètres s'avère nécessaire mais semble complexe à mettre en place. Plusieurs approches sont

¹ Institut national de l'environnement industriel et des risques, Mesure de la DCO : étude des alternatives pour la surveillance des rejets industriels, Verneuil-en-Halatte : Ineris-20-201876-2467004-v1.0, 05/01/2021.

envisagées, soit à l'échelle d'un secteur d'activité soit à l'échelle d'un site. Ces approches sont basées sur la réalisation d'un double suivi des paramètres DCO et COT sur une période suffisante pour pouvoir émettre des conclusions statistiquement étayées. Une autre solution est promue en Allemagne, à savoir de déterminer directement des VLE en COT par secteur sans utiliser le ratio DCO/COT.

Halogènes des composés organiques adsorbables (AOX) :

Pour des échantillons présentant une teneur en chlorures supérieure à 1 g/l, il est recommandé de mettre en œuvre la méthode à base d'extraction sur phase solide (SPE-AOX) présentée en annexe A de la norme NF EN ISO 9562. Cependant, les résultats obtenus par cette méthode modifiée peuvent différer significativement des résultats obtenus par la méthode requise du fait que les échantillons sont filtrés. L'analyse ne porte donc que sur la phase dissoute de l'échantillon.

2.2.2.c - Métaux

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

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

Pour le mercure, les méthodes de minéralisation à mettre en œuvre sont la norme NF EN ISO 12846 (§7 exclusivement) ou la norme NF EN ISO 15587-1 § 8.3 (digestion dans un système fermé).

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

En plus des dispositions précédentes (§ Méthodes de référence et performances analytiques), l'analyse des substances suivantes devra respecter les modalités énoncées ci-après.

2.2.2.e - Substances volatiles

L'analyse devra être réalisée sur l'eau brute sans aucune séparation de phases quelle que soit la concentration en matières en suspension. Les substances concernées sont présentées dans le Tableau 4.

Substances volatiles	CAS	Code SANDRE
1,2-Dichloroéthane	107-06-2	1161
Dichlorométhane (Chlorure de méthylène)	75-09-2	1168
Tétrachloroéthylène	127-18-4	1272
Tétrachlorure de carbone	56-23-5	1276
Trichlorobenzènes	12002-48-1	1630 / 1283

Trichloroéthylène	79-01-6	1286
Trichlorométhane (chloroforme)	67-66-3	1135
Chlorure de vinyle	75-01-04	1753
Benzène	71-43-2	1114
Toluène	108-88-3	1278
Ethylbenzène	100-41-4	1497
Xylènes (Somme o, m, p)	1330-20-7	1780

Tableau 4 : Liste des substances volatiles

2.2.2.f - Chloroalcanes à chaînes courtes

Les méthodes à mettre en œuvre pour les chloroalcanes sont :

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

2.2.3 - Validation des résultats

2.2.3.a - Blancs de matériels de prélèvement

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

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

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

Une vigilance particulière devra être apportée aux substances suivantes : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), alkylphénols, bisphénol A, phtalates, composés organiques volatils, les métaux (et plus particulièrement cuivre, zinc, et aluminium). Cette liste est non-exhaustive et évolutive au regard des retours d'expériences acquis lors des campagnes de recherche de substances dangereuses sur les rejets.

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

Les résultats des analyses correspondant au blanc de matériel de prélèvement sont tenus à la disposition de l'inspection afin de pouvoir démontrer la fiabilité des résultats de mesure.

2.2.3.b - Blancs de méthode

Le laboratoire veille au respect de l'intégrité de l'échantillon tout au long du processus de mesure. Les risques de contamination de l'échantillon par les opérateurs ou par les environnements et matériels (stockage, laboratoire...) sont extrêmement importants et sont dépendants des substances.

Des blancs de méthode sont indispensables pour l'ensemble des paramètres indiciaires et substances. Il s'agit de la réalisation de blancs pour chaque série d'analyse des méthodes analytiques utilisées, comprenant l'ensemble du processus analytique (prétraitement d'échantillon et analyse). En fonction des contaminations avérées, des recherches peuvent aller jusqu'aux pratiques des opérateurs (consommation [médicaments] ou usage de certains produits [détergents et cosmétiques], fréquence de changement des équipements de protection individuelle [EPI]) ; et à l'organisation des espaces de travail.

La réalisation des blancs méthodes doit être effectuée pour tous les paramètres. Une vigilance particulière doit être apportée aux paramètres suivants : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polychlorobiphényles (PCB), dioxines, polybromodiphényléthers (PBDE) et retardateurs de flamme bromés apparentés, alkylphénols, phtalates, acide perfluorooctane sulfonique (PFOS), composés organostanniques (OTC), les métaux (et plus particulièrement cuivre, zinc, cadmium, plomb et mercure). Cette liste est non-exhaustive et évolutive.

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

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

La validation, incluant la détermination de la limite de quantification, doit être effectuée pour chaque fraction concernée (eau brute, phase aqueuse et phase particulaire) avec une ou plusieurs matrice(s) représentative(s) des secteurs d'activités et de la diversité physico-chimique attendue dans les échantillons à analyser.

Pour l'analyse de l'eau brute des eaux de rejets, la FD T 90-230 propose des recommandations sur le choix et la caractérisation des matrices (pH ; composition ionique/conductivité ; COD/COT ; teneur en MES...) utilisées et la norme FD T 90-210 propose des plans d'essais et des exigences sur les classes de matrice à tester.

Lorsque les matrices d'eaux de rejets sont systématiquement contaminées en substances d'intérêt, les essais pour les niveaux de concentrations proches de la limite de quantification (LQ) peuvent être effectués soit sur des matrices synthétiques (FD T90-230 ou kits de préparation d'eaux résiduelles commercialement disponibles), soit sur des matrices simplifiées (soit diluées, soit des eaux de source). La norme FD T90-230 propose en annexe B des exemples de matrices synthétiques qui peuvent être utilisées dans le cadre de l'analyse d'échantillons provenant d'ICPE.

Pour les substances pour lesquelles les matrices des eaux de rejets ne sont pas systématiquement contaminées, et donc avec une éventualité de rendre des résultats

< LQ, le laboratoire doit valider la LQ sur des échantillons réels exempts de ces substances.

La validation de méthode pour des échantillons d'eau dont la concentration de MES est < à 250 mg/L est valable pour l'analyse de la phase aqueuse des échantillons dont la concentration de MES est > à 250 mg/L. Concernant la validation sur la phase dissoute, il est nécessaire de vérifier que l'étape de filtration ne retient pas de substances ou n'engendre pas de contamination.

Pour la phase particulaire, à défaut de matériaux de référence (certifiés) de MES disponibles, le laboratoire peut utiliser des matériaux exempts de substances d'intérêt et enrichis avec les substances pertinentes de type :

- Boues ou sédiments riches en matière organique (préférentiellement des Matériaux de Référence Certifiés) ;
- MES ; ou
- La phase particulaire des matrices eau de rejet synthétique (exemple, FD T 90-230).

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

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

Dans cette configuration, le résultat agrégé ne pourra pas être restitué dans le cadre de l'agrément ou de l'accréditation.

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

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

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

avec C_d , la concentration mesurée dans la phase aqueuse en µg/L, C_p (équivalent), la concentration mesurée dans la phase particulaire exprimée en µg/L.

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

Ce qui permet d'obtenir l'expression globale :

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

2.2.4.a - Rendu des résultats

Le Tableau 5 présente les différents cas pour le rendu des résultats avec :
 $\text{LQ eau brute} = \text{LQ phase aqueuse} + \text{LQ phase particulaire (équivalent)}$.

Si			Alors	Résultat affiché	
Cd	Cp (équivalent)	Incertitude de l'analyse sur le résultat obtenu sur la phase particulaire	Ctot	Résultat	Code remarque (terme défini par le SANDRE)
< LQ phase aqueuse	< LQ phase particulaire (équivalent)		< LQ eau brute	LQ eau brute	10
≥ LQ phase aqueuse	< LQ phase particulaire (équivalent)		Cd	Cd	1
< LQ phase aqueuse	≥ LQ phase particulaire (équivalent)	> LQ phase aqueuse	Cp (équivalent)	Cp (équivalent)	1
< LQ phase aqueuse	≥ LQ phase particulaire (équivalent)	≤ LQ phase aqueuse	Cp (équivalent) + LQ phase aqueuse	Cp (équivalent) + LQ phase aqueuse	1
≥ LQ phase aqueuse	≥ LQ phase particulaire (équivalent)		Cd + Cp (équivalent)	Cd + Cp (équivalent)	1

Tableau 5 : Rendu des résultats en fonction des résultats obtenus sur la phase aqueuse et la phase particulaire

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

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

2.2.4.b - Rendu de la LQ phase particulaire (mg/kg)

Dans tous les cas de prise d'essai (par masse ou par volume d'échantillon), pour des échantillons avec un taux de MES > 250 mg/L, la $LQ_{\text{phase particulaire}}$ qui doit être rendue lors de la remise des résultats est la LQ déterminée lors de la validation de la méthode à un taux de MES = 250 mg/L.

2.2.4.c - Rendu de la LQ phase particulaire (équivalent) ($\mu\text{g/L}$)

Afin de calculer la $LQ_{\text{eau brute}}$, la $LQ_{\text{phase particulaire}}$ doit être convertie en une unité compatible avec la $LQ_{\text{phase aqueuse}}$, en $\mu\text{g/L}$ pour obtenir une LQ appelée $LQ_{\text{phase particulaire}}$ (équivalent).

La $LQ_{\text{phase particulaire}}$ (équivalent) est calculée selon la formule :

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