

## **Annexe 3 : Aide méthodologique pour la détermination de la bonne corrélation des méthodes simplifiées**

---

Si les analyses sont réalisées selon une méthode non normalisée par un laboratoire non accrédité, le site doit réaliser une étude de corrélation préalable et une comparaison régulière avec un laboratoire accrédité. Les points suivants détaillent les caractéristiques de ces démarches et précisent les étapes de sa mise en œuvre et de sa formalisation.

### **Définition d'un écart maximum toléré y compris pour les faibles valeurs à partir d'un certain seuil :**

Pour certains paramètres, les résultats d'analyse sont de faible valeur. C'est souvent le cas lorsque le rejet soumis au SRR est la sortie de la station d'épuration du site ou lorsqu'il s'agit de l'analyse de métaux sur le rejet d'un site de traitement de surface. Dans ce cas, pour les valeurs inférieures au seuil « faibles valeurs » préalablement défini, l'EMT peut être exprimé en valeur fixe (exprimé en %, il représenterait un écart inacceptable). Le seuil « faibles valeurs » peut être défini en fonction de la limite de quantification LQ du laboratoire accrédité pour la méthode d'analyse utilisée dans le cadre des comparaisons avec la méthode à valider (LQ : plus petite quantité ou concentration du paramètre analysé pouvant être déterminée avec une fidélité établie ; ainsi, en dessous de cette LQ, la méthode ne pourra pas fournir un résultat fiable).

### **Définition d'un seuil minimum de comparaison :**

Pour les analyses donnant des faibles valeurs, un seuil de comparaison peut être fixé. Ainsi, les comparaisons pour lesquelles la valeur obtenue avec la méthode à valider ainsi que celle obtenue par le laboratoire accrédité sont inférieures à ce seuil de comparaison, seront jugées acceptables par défaut. Le seuil de comparaison peut être défini en fonction de la limite de quantification de la méthode utilisée par le laboratoire accrédité et selon le retour d'expérience du laboratoire accrédité dans le cadre des comparaisons inter-laboratoires auxquelles il participe.

Le tableau ci-après reprend les seuils et écarts maximum tolérés à respecter pour justifier de la bonne corrélation d'un ou plusieurs paramètres considérés :

Paramètres	Seuils de comparaison	Concentration supérieure au seuil de comparaison et inférieure ou égale à	Ecart maximum toléré	Concentration supérieure à	Ecart maximum toléré
DBO <sub>5</sub>	15 mg/L	80 mg/L	30 %	80 mg/L	20 %
DCO	80 mg/L	250 mg/L	20 %	250 mg/L	10 %
MES et MS	15 mg/L	60 mg/L	30 %	60 mg/L	20 %
NGL	6 mg/L			6 mg/L	20 %
NH <sub>4</sub>	6 mg/L			6 mg/L	10 %
NTK	6 mg/L			6 mg/L	10 %
NO <sub>2</sub>	1 mg/L			1 mg/L	20 %
NO <sub>3</sub>	5 mg/L			5 mg/L	20 %
Phosphore total	1 mg/L			1 mg/L	20 %
Mercure	0,005 mg/L	0,01 mg/L	60 %	0,01 mg/L	30 %
Cadmium	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Arsenic	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Nickel	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Chrome	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %

Paramètres	Seuils de comparaison	Concentration supérieure au seuil de comparaison et inférieure ou égale à	Ecart maximum toléré	Concentration supérieure à	Ecart maximum toléré
Chrome VI	0,05 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Cuivre	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Plomb	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Zinc	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %

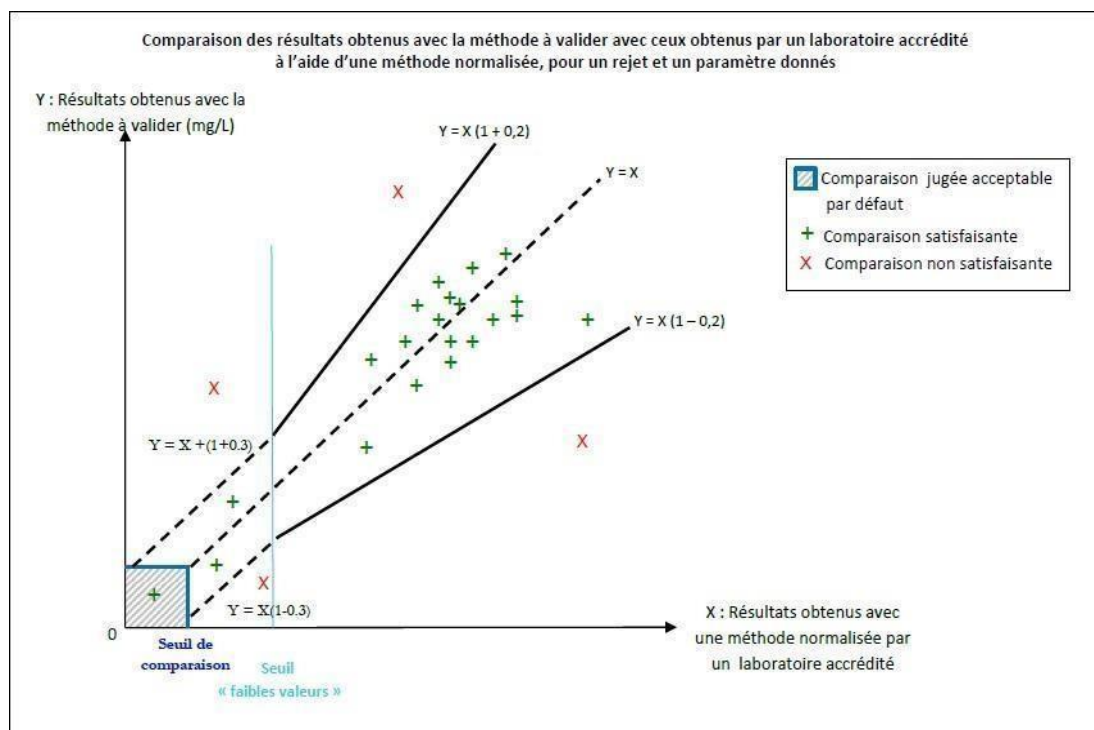
## 1. Mise en place de la corrélation

Pour une bonne représentativité, il est nécessaire d'avoir au minimum 15 analyses réalisées en double avec un laboratoire accrédité.

Les résultats ainsi obtenus seront reportés dans un tableau ou placés dans un graphique de la manière suivante :

- en abscisse, les valeurs obtenues par la méthode normalisée
- en ordonnée, les valeurs obtenues par la méthode à valider, la figure ci-dessous illustre cette proposition:

Les points, en cas d'équivalence absolue entre les deux méthodes, devraient être situés sur la droite  $y = x$  (notée en



pointillé)

En fonction de l'incertitude sur les résultats, on peut définir deux autres droites de part et d'autre de la bissectrice. Celles-ci délimitent ainsi une zone dans laquelle doit se situer tout le nuage de points si les deux méthodes donnent des résultats comparables.

En pratique, on pourra considérer que ces deux méthodes ont une bonne corrélation lorsque le pourcentage de points situés dans la bande de tolérance sera de 90 %.

## **2. Suivi des études de corrélation**

La règle de corrélation doit être vérifiée au minimum une fois par trimestre pour les paramètres suivis quotidiennement ou hebdomadaires.

Pour les fréquences moindres, la vérification devra être réalisée au minimum tous les deux ans lors de l'évaluation Périodique.

Les résultats seront reportés sur le graphe au fur et à mesure de la réalisation des comparaisons.

Lorsqu'un point sort de la zone de tolérance, il convient de déterminer les causes de cet écart (conformité au protocole, conditions "extérieures" particulières etc.).

Si la cause de la divergence est identifiée, elle doit être consignée et une nouvelle analyse comparative doit être réalisée. Le cas échéant, on recommence la comparaison avec un autre laboratoire si nécessaire et/ou on pratique un audit des méthodes employées.

Si la mesure s'écarte significativement de la détermination réalisée en application des règles de corrélation, et après vérification de la persistance de cet écart par analyse d'échantillons journaliers, l'établissement établit de nouvelles règles de corrélation et en informe l'agence de l'eau.

## **Annexe 4 : Aide méthodologique applicable pour les études de stabilisation / vieillessement**

---

Ce type d'étude peut être envisagé lorsque le délai de mise en analyse de 24h ne peut être tenu et qu'une stabilisation des échantillons ne peut pas être envisagée ou lorsque les conditions de conservation des échantillons ne sont pas conformes aux exigences de la norme NF EN ISO 5667-3. Les points suivants détaillent les caractéristiques de l'étude de vieillissement initiale et de la vérification régulière de sa validité et précisent les étapes de leur mise en œuvre et de leur formalisation.

## **Objectifs et mise en œuvre d'une étude de vieillissement**

**Objectif :** Définir l'incidence sur la fiabilité des résultats d'analyse d'un délai de mise en analyse supérieur à 24h après la fin du prélèvement et/ou de conditions de conservation non satisfaisantes, pour des échantillons non stabilisés.

**Paramètres concernés :** Chaque paramètre concerné sur chaque rejet industriel soumis au SRR.

**Fréquence :** De préférence avant la mise en place du suivi régulier des rejets industriels ou à chaque évolution notable de la nature des effluents (par exemple, changement de process ou de produits sur le site industriel considéré).

**Protocole :** Pour chaque paramètre considéré, il s'agit de comparer, pour un même échantillon, les résultats d'analyse obtenus sur un échantillon frais (analysé dans un délai au plus égal à 24h après la fin du prélèvement et/ou conservé conformément aux prescriptions de la norme NF EN ISO 5667-3) avec ceux obtenus sur ce même échantillon conservé et/ou mis en analyse selon des pratiques non conforme à la norme NF EN ISO 5667-3. Pour une bonne représentativité statistique des résultats, **il est nécessaire d'avoir une série d'au moins 15 échantillons.**

**Nota bene 1 :** Pour que l'étude soit pertinente, il est impératif que les résultats d'analyse comparés soient obtenus avec la même méthode d'analyse.

**Nota bene 2 :** Dans le cas d'une problématique des échantillons du week-end, si la charge polluante et/ou la nature des effluents ne sont pas significativement différentes de celles des effluents de la semaine, les échantillons utilisés pour l'étude peuvent être des échantillons prélevés en semaine. Ces échantillons peuvent être ponctuels s'ils sont prélevés à des moments différents de la journée afin de couvrir une gamme de concentration de pollution la plus représentative possible.

### **Définition des écarts maxima tolérés, des éventuels seuils « faibles valeurs » et de comparaison**

Pour évaluer la recevabilité de chaque comparaison, le site doit définir ces écarts et seuils pour chaque paramètre et éventuellement en fonction du point de rejet ou d'autosurveillance concerné.

Les tableaux ci-après reprennent les seuils et écarts maximum tolérés issus du cahier des clauses techniques particulières pour la réalisation de diagnostics de fonctionnement sur site portant sur les dispositifs de suivi régulier des rejets et de mesure de la pollution évitée par un ouvrage de dépollution.

Paramètres	Seuils de comparaison	Concentration supérieure au seuil de comparaison et inférieure ou égale à	Ecart maximum toléré	Concentration supérieure à	Ecart maximum toléré
DBO <sub>5</sub>	15 mg/L	80 mg/L	30 %	80 mg/L	20 %
DCO	80 mg/L	250 mg/L	20 %	250 mg/L	10 %
MES et MS	15 mg/L	60 mg/L	30 %	60 mg/L	20 %
NGL	6 mg/L			6 mg/L	20 %
NH <sub>4</sub>	6 mg/L			6 mg/L	10 %
NTK	6 mg/L			6 mg/L	10 %
NO <sub>2</sub>	1 mg/L			1 mg/L	20 %
NO <sub>3</sub>	5 mg/L			5 mg/L	20 %
Phosphore total	1 mg/L			1 mg/L	20 %
Mercuré	0,005 mg/L	0,01 mg/L	60 %	0,01 mg/L	30 %
Cadmium	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Arsenic	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Nickel	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Chrome	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Chrome VI	0,05 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Cuivre	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Plomb	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %
Zinc	0,5 mg/L	1 mg/L	60 %	1 mg/L	30 %

### Exploitation des résultats

Le calcul des écarts « E » est évalué à partir des résultats d'analyses d'un échantillon analysé à J0 et ceux du même échantillon jusqu'à J+N. Ces écarts sont exprimés en %, selon la formule :

$$\text{Ecart (\%)} = \frac{(b-a)}{a} \times 100$$

Avec :

« a » : résultat de mesure d'analyse produit par l'établissement à J0,

« b » : résultat de la mesure d'analyse produit par l'établissement à J+N ,

Les résultats obtenus peuvent être consignés dans un tableau faisant apparaître, pour chaque échantillon

comparé :

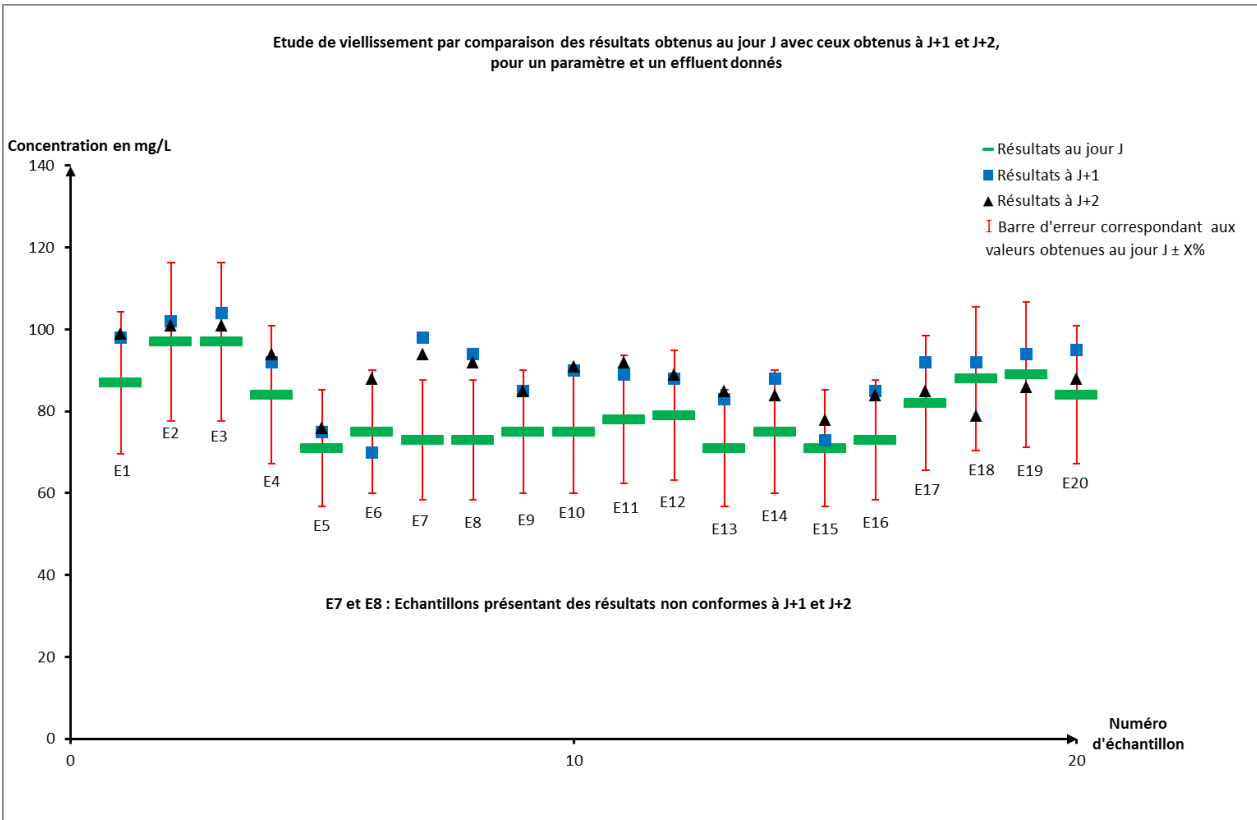
- les valeurs obtenues pour l'analyse réalisée le jour J (dans un délai de 24h après la fin du prélèvement, échantillon conservé au réfrigérateur) ;
- celles obtenues pour l'analyse réalisée le jour J+1 (échantillon conservé au réfrigérateur entre les analyses du jour J et celles du jour J +1) ;
- celles obtenues pour l'analyse réalisée le jour J+2 (échantillon conservé au réfrigérateur entre les analyses du jour J et celles du jour J +2), etc.. jusqu'au J+N défini ;
- l'écart en % et/ou en valeur relative existant entre les valeurs obtenues le jour J avec celles obtenues le jour J+1.
- l'écart en % et/ou en valeur relative existant entre les valeurs obtenues le jour J avec celles obtenues le jour J+2, etc.. jusqu'au J+N défini.

**Exemple de format de tableau synthétisant une étude de vieillissement :**

Paramètres	Unités	Limites de quantification	Seuil de comparaison	EAUX EPUREES	Ecart Maximum Toléré	EAUX BRUTES	Ecart Maximum Toléré	POINT D'AUTOSURVEILLANCE		
DBO5	en mg/l	3	15		30%		20%	EAUX BRUTES		
Labo interne	analyse normalisée		% attendu de valeurs dans la fourchette		95%					
Nombre de séries étudiées et exploitables		13								
	J+1	J+2	J+3	stabilité sur les 3 jours		CONCLUSION				
% dans l'EMT	100%	85%	62%	54%		Si les échantillons sont stables à J+1 ce n'est pas le cas à J+2 et J+3				
STABILITE	oui	non	non	non						
	J	J+1	J+2	J+3	Comparable ?	EMT applicable	J+1 ok ?	J+2 ok ?	J+3 ok ?	STABLE ?
14/05/2018	253	223	215	217	1	20%	1	1	1	1
28/05/2018	178	156	143	154	1	20%	1	1	1	1
04/06/2018	195	185	194	185	1	20%	1	1	1	1
11/06/2018	183	193	170	202	1	20%	1	1	1	1
18/06/2018	193	181	185	173	1	20%	1	1	1	1
25/06/2018	203	170	164	144	1	20%	1	1	0	0
10/09/2018	189	178	166	144	1	20%	1	1	0	0
17/09/2018	211	205	173	158	1	20%	1	1	0	0
24/09/2018	146	150	145	136	1	20%	1	1	1	1
01/10/2018	209	207	194	162	1	20%	1	1	0	0
08/10/2018	223	201	207	179	1	20%	1	1	1	1
15/10/2018	230	196	167	150	1	20%	1	0	0	0
22/10/2018	214	179	168	175	1	20%	1	0	1	0
					0	20%				non comparable

A partir de cet enregistrement, pour un paramètre et un type d'effluent donné, le site peut également élaborer un graphique représentant pour chaque échantillon les résultats obtenus au jour J, à J+1 et à J+2. Le graphique ci-après illustre cela :





En pratique, on pourra considérer que le paramètre de redevance testé n'évolue pas dans le temps jusqu'à J+N lorsque le pourcentage de points situés dans la bande de tolérance sera de 90%.

### Formalisation de la démarche

L'ensemble de la démarche d'étude de vieillissement doit être formalisée. Dans cet objectif, le site peut élaborer un mode opératoire précisant pour chaque paramètre et éventuellement en fonction du point de rejet ou d'autosurveillance concerné :

- le protocole utilisé ;
- la description des pratiques que le site souhaite valider par les résultats de l'étude (modalités de conservation, de transport et/ou de délai de mise en analyse des échantillons) ;
- le nombre d'échantillons comparés ;
- les modalités d'enregistrement et d'exploitation des résultats (écarts maxima tolérés y compris pour les faibles valeurs ainsi que les éventuels seuils de comparaison fixés, tableau récapitulatif de résultats, graphiques) ;
- les conclusions de l'étude ;
- les éventuelles pratiques en découlant (modalités de transmission des données, modification des pratiques de conservation, transport ou de mise en analyse des échantillons,...).

**Nota bene:** Si l'étude de vieillissement initiale portée sur un paramètre considéré est concluante, aucun suivi régulier de cette étude n'est exigé par l'agence.

En revanche, en cas d'évolution notable de la nature des effluents (par exemple, changement de process ou de produits sur le site industriel considéré), une nouvelle étude initiale devra être mise en œuvre.