

anses

agence nationale de sécurité sanitaire  
alimentation, environnement, travail



*Connaître, évaluer, protéger*

# Fiabilité des analyses en chlorites réalisées après un pré-traitement à l'éthylène-diamine dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH)

Avis de l'Anses

Rapport d'expertise collective

Novembre 2017

Édition scientifique



**anses**

agence nationale de sécurité sanitaire  
alimentation, environnement, travail



*Connaître, évaluer, protéger*

# Fiabilité des analyses en chlorites réalisées après un pré-traitement à l'éthylène-diamine dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH)

Avis de l'Anses

Rapport d'expertise collective

Novembre 2017

Édition scientifique

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 6 novembre 2017

## **AVIS**

### **de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail**

**relatif à « La fiabilité des analyses en Chlorites réalisées après un pré-traitement à l'éthylène-diamine dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) »**

---

*L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.*

*L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.*

*Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.*

*Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).*

*Ses avis sont rendus publics.*

---

Dans le cadre de son mandat de laboratoire national de référence, le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) de l'Anses a été saisi le 12 avril 2016 par la Direction Générale de la Santé, pour l'expertise suivante : Fiabilité des analyses en Chlorites réalisées après un pré-traitement à l'éthylène-diamine dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).

#### **1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE**

Les chlorites font l'objet, dans le Code de la santé publique, d'une référence de qualité égale à 0,2 mg/L. Il est spécifié en outre que la "valeur la plus faible doit être visée sans compromettre la désinfection". L'Organisation Mondiale de la Santé précise dans ses recommandations de 1994 que la valeur de 0,2 mg/L "est provisoire car l'utilisation de bioxyde de chlore comme désinfectant peut entraîner son dépassement mais cela ne doit jamais être une raison pour compromettre l'efficacité de la désinfection" (OMS, 1996). La valeur réglementaire aux Etats-Unis est par contre de 1 mg/L.

Le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) a été saisi le 12 avril 2016 par la Direction Générale de la Santé pour évaluer la fiabilité des analyses de chlorites dans les eaux destinées à la consommation humaine. Cette saisine est liée au signalement de divergences de résultats entre le laboratoire agréé en charge du contrôle sanitaire et le laboratoire de l'exploitant en charge de la surveillance. Dans le cadre du contrôle sanitaire des EDCH, le laboratoire réalise la mesure du paramètre chlorites. Celui-ci est accrédité selon la norme NF EN ISO 10304-4 : Dosage des ions chlorate, chlorure et chlorite dans des eaux faiblement contaminées mais ne réalise pas le prétraitement de stabilisation à l'hydroxyde de sodium (NaOH) prévu dans cette norme. Il utilise à la place la stabilisation à l'éthylène-diamine (EDA) à 50 mg/L comme décrite dans la norme NF EN ISO 15061 :

Dosage du bromate dissous. Le laboratoire est accrédité par le COFRAC pour ce paramètre. Par ailleurs, le laboratoire participe depuis 2004 à des essais interlaboratoires et a toujours obtenu des résultats satisfaisants.

## **2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE**

L'expertise a été réalisée par le Laboratoire d'hydrologie de Nancy dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) » par une expertise de type institutionnelle dans le cadre de son mandat de laboratoire national de référence.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses ([www.anses.fr](http://www.anses.fr)).

Pour mener à bien ses travaux, la démarche suivante a été adoptée :

- Examen du mode opératoire du laboratoire en charge du contrôle sanitaire et des éléments de contrôles qualité interne et externes.
- Réalisation d'un questionnaire transmis à l'ensemble des laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux afin de recueillir des informations sur leur pratique analytique pour le dosage de l'ion chlorite.
- Extraction de la base de données Sise Eaux, réalisée le 15 juin 2016 sur la période 2013 à 2015 sur les analyses de chlorite, chlorate et bioxyde de chlore en sortie station de traitement et réseau de distribution.
- Expérimentations réalisées en laboratoire pour confronter les différents modes de stabilisation.
- Organisation d'un essai inter laboratoires regroupant 29 participants en novembre 2016 (référence : DCIL 2016 CRITE).
- Interrogation d'experts:
  - M. Antoine MONTIEL – retraité (Eau de Paris)
  - Mme Bénédicte WELTE – retraitée (Eau de Paris)
  - Mme GALIPAUD – SAUR Expertise nationale Pôle Eau
  - M. Joseph DE LAAT - Enseignant chercheur Université Poitiers
  - M. Dominique BARBOT - Bureau d'étude ICE EAU

## **3. ANALYSE ET CONCLUSIONS**

Les expérimentations réalisés sur des échantillons naturels traités au bioxyde de chlore et l'exercice inter-laboratoires ont permis d'évaluer l'impact des conditions de stabilisation des échantillons sur le dosage des chlorites et chlorates et bromates. Il en ressort que les conditions de stabilisation des échantillons préconisées dans la norme NF EN ISO 10304-4 (soude pH 10) ne sont pas applicables en l'état aux eaux traitées au bioxyde de chlore.

- En présence de bioxyde de chlore, il existe des différences significatives entre les résultats selon les modalités de stabilisation des échantillons mises en œuvre.
  - Le stripping préalable du bioxyde de chlore permet d'éviter une surévaluation des résultats de chlorite qui peut atteindre 45 % pour des eaux riches en bioxyde de chlore.

- Cette étape de stripping préalable est d'autant plus importante que la teneur en bioxyde de chlore est élevée.
- Après dégazage, la stabilisation avec de l'EDA ou de la soude aboutit à des résultats équivalents.
- Pour l'analyse des chlorates, le mode de stabilisation des échantillons n'a que peu d'impact sur le résultat mesuré.
- Pour les bromates, le recours à une stabilisation à la soude ou à l'EDA, n'influence pas le résultat obtenu.
- Les conditions de stabilisation des échantillons préconisées dans la norme NF EN ISO 10304-4 (soude pH 10), ne prennent pas en compte les eaux traitées au bioxyde de chlore.

#### **4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE**

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail estime que les conditions de stabilisation des échantillons préconisées dans la norme NF EN ISO 10304-4 (soude pH 10), ne sont pas applicables en l'état aux eaux traitées au bioxyde de chlore.

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail recommande

- ▶ Le dégazage sur site des échantillons traitées au bioxyde de chlore pour les prélèvements en sortie station de traitement (TTP) lorsque le résiduel de ClO<sub>2</sub> est > 0,2 mg/L.
- ▶ Puis, une stabilisation des échantillons à la soude ou à l'éthylène diamine selon la pratique validée par le laboratoire.

Dr Roger Genet

## **MOTS-CLÉS**

Chlorite, chlorate, bioxyde de chlore, stabilisation, analyse, eaux de consommation.

## **BIBLIOGRAPHIE**

/

## **ANNEXE(S)**

/

# **Fiabilité des analyses en Chlorites réalisées après un pré-traitement à l'éthylène-diamine dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH)**

---

Saisine **2017-SA-0190 ; 16/01/CRITE**

## **RAPPORT d'expertise**

**Mars 2017**

## Mots clés

---

Chlorite, chlorate, bioxyde de chlore, conservation d'échantillons, analyses, eaux de consommation.

## Présentation des intervenants

**PRÉAMBULE :** Les experts membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

### PARTICIPATION ANSES

---

#### Coordination scientifique

M. Christophe ROSIN – Adjoint au Chef d'Unité Chimie des Eaux – Anses – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

#### Contribution scientifique

M. Jean Sébastien PY – ingénieur Unité Chimie des Eaux – Anses – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Mme Alexandra GARNIER – Technicienne Unité Chimie des Eaux – Anses – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Mme Marie Christelle CLAVOS – Technicienne Unité Chimie des Eaux – Anses – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Mme Adeline COLIN – Technicienne Unité Chimie des Eaux – Anses – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

M. Xavier DAUCHY – Chef d'Unité Chimie des Eaux – Anses – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

#### Secrétariat administratif

Mme Sophie MARCHAL-MAUER – Documentaliste – Anses Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

### AUDITION DE PERSONNALITÉS EXTÉRIEURES

---

M. Antoine MONTIEL – retraité (Eau de Paris)

Mme Bénédicte WELTE – retraitée (Eau de Paris)

Mme GALIPAUD – SAUR Expertise nationale Pôle Eau

M. Joseph DE LAAT - Enseignant chercheur Université Poitiers

M. Dominique BARBOT - Bureau d'étude ICE EAU

### CONTRIBUTIONS EXTÉRIEURES AU(X) COLLECTIF(S)

---

## SOMMAIRE

<b>Présentation des intervenants</b> .....	<b>3</b>
<b>Sigles et abréviations</b> .....	<b>6</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>6</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>6</b>
<b>1 Contexte, objet et modalités de l'expertise</b> .....	<b>7</b>
<b>1.1 Contexte de la demande d'expertise</b> .....	<b>7</b>
<b>1.2 Objet de la saisine</b> .....	<b>7</b>
<b>1.3 Modalités de traitement de la saisine</b> .....	<b>7</b>
1.3.1 Examen documentaire .....	7
1.3.2 Questionnaire auprès des laboratoires agréés.....	8
1.3.3 Requête Sise Eaux .....	8
1.3.4 Expérimentations en laboratoire .....	8
1.3.5 Essai interlaboratoires .....	8
<b>2 Bilan de l'expertise</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1 Bilan de l'extraction Sise Eaux</b> .....	<b>9</b>
<b>2.2 Méthodes d'analyse et performances analytiques</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3 Expérimentations en laboratoire</b> .....	<b>11</b>
2.3.1 Dégazage.....	11
2.3.2 Influence du pH sur les teneurs en chlorites et chlorates.....	12
<b>2.4 Essai interlaboratoires</b> .....	<b>12</b>
<b>3 Chimie du bioxyde de chlore et de ses sous-produits</b> .....	<b>13</b>
<b>4 Conclusions et recommandations</b> .....	<b>14</b>
<b>4.1 Conclusions</b> .....	<b>14</b>
<b>4.2 Recommandations</b> .....	<b>14</b>
<b>5 Bibliographie</b> .....	<b>15</b>
<b>5.1 Publications</b> .....	<b>15</b>
<b>5.2 Normes</b> .....	<b>15</b>
<b>5.3 Législation et réglementation</b> .....	<b>15</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>16</b>
<b>Annexe 1 : Lettre de saisine</b> .....	<b>17</b>

**Fiabilité des analyses en Chlorites réalisées après un pré-traitement à l'éthylène-diamine dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) - demande d'expertise scientifique et technique**

Le titulaire du marché du contrôle sanitaire des eaux dans le département de l'Aveyron est le laboratoire Aveyron Labo. Ce dernier est agréé par le ministère chargé de la santé jusqu'au 31 décembre 2016.

Dans le cadre du contrôle sanitaire des EDCH, le laboratoire réalise la mesure du paramètre chlorites. Il est accrédité selon la norme NF EN ISO 10304-4 : Dosage des ions chlorate, chlorure et chlorite dans des eaux faiblement contaminées mais ne réalise pas le prétraitement de stabilisation à l'hydroxyde de sodium (NaOH) prévu dans cette norme. Il utilise à la place la stabilisation à l'éthylène-diamine (EDA) à 50 mg/L comme décrite dans la norme NF EN ISO 15061 : Dosage du bromate dissous. Le laboratoire est accrédité COFRAC avec ce prétraitement. Par ailleurs, le laboratoire participe depuis 2004 à des essais interlaboratoires et a toujours obtenu des résultats satisfaisants.

Le laboratoire a choisi cette méthode en se basant sur une étude comparative réalisée en interne. Aucune différence n'avait été identifiée entre les deux méthodes de prétraitement, la stabilité semblait même être améliorée avec le prétraitement à l'EDA.

La société Suez environnement, dont l'une des activités est la gestion des services d'eau, remet en cause les résultats du contrôle sanitaire des EDCH concernant le paramètre chlorites. Selon cette société, la concentration en chlorites serait surestimée par le laboratoire Aveyron Labo. Récemment, le Syndicat Intercommunal d'Amenée d'Eau Potable du Ségala a formulé les mêmes remarques.

Le centre de recherche (CIRSEE) de Suez environnement indique avoir mis en évidence un impact défavorable de la méthode de conditionnement du laboratoire Aveyron labo lors d'une investigation. L'ajout de l'EDA augmenterait la teneur en chlorites de l'échantillon.

Aussi, je sollicite votre expertise scientifique et technique sur la validité des résultats fournis par Aveyron Labo et sur la détermination de l'origine du biais observé entre les deux méthodes de prétraitement en réalisant, le cas échéant un essai croisé. Votre expertise doit permettre d'identifier si une méthode est à privilégier pour le prétraitement des échantillons utilisés pour la mesure des chlorites dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine.

A toutes fins utiles, le bureau de la qualité des eaux vous transmettra les documents fournis par l'ARS Languedoc Roussillon-Midi Pyrénées (courriel du laboratoire Aveyron Labo, courriels de la Lyonnaise des eaux et présentation de l'étude de la Lyonnaise des eaux).

1/1

14, avenue Duquesne 75350 Paris 07 SP – Téléphone : 01 40 56 60 00 – Télécopie : 01 40 56 50 56 – [www.sante.gouv.fr](http://www.sante.gouv.fr)

## Sigles et abréviations

AEP : Adduction d'eau potable

AST : Appui scientifique et technique

CS : Contrôle sanitaire

DT: Délégation territoriale

ARS : Agence Régionale de Santé

EDA : Ethylène diamine

EIL : Essai interlaboratoires

NaOH : Hydroxyde de Sodium

PEHD : Polyéthylène haute densité

Rese : Réseau d'échanges en santé environnementale

TTP : Sortie station de traitement

UDI : Réseau de distribution

## Liste des tableaux

Tableau 1I : Influence du pH sur les teneurs en ion chlorite et chlorate ..... 12

## Liste des figures

Figure 1 : Distribution des teneurs en ion chlorite en TTP et en UDI ..... 9

Figure 2 : Distribution des teneurs en ion chlorate en TTP et en UDI ..... 10

Figure 3 : Cinétique de dégazage du bioxyde de chlore à l'air et à l'azote ..... 11

Figure 4 : Influence du récipient utilisé sur l'efficacité du dégazage ..... 12

Figure 5 : Réactions mises en œuvre dans la stabilisation des échantillons ..... 13

# 1 Contexte, objet et modalités de l'expertise

## 1.1 Contexte de la demande d'expertise

Les chlorites font l'objet, dans le Code de la santé publique, d'une référence de qualité égale à 0,2 mg/L. Il est spécifié en outre que la "valeur la plus faible doit être visée sans compromettre la désinfection". L'Organisation Mondiale de la Santé précise dans ses recommandations de 1994 que la valeur de 0,2 mg/L "est provisoire car l'utilisation de bioxyde de chlore comme désinfectant peut entraîner son dépassement mais cela ne doit jamais être une raison pour compromettre l'efficacité de la désinfection" (OMS, 1996). La valeur réglementaire aux Etats-Unis est par contre de 1 mg/L.

## 1.2 Objet de la saisine

Dans le cadre de son mandat de laboratoire national de référence, le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) de l'Anses a été saisi le 12 avril 2016 par la Direction Générale de la Santé, pour évaluer la fiabilité des analyses de chlorites dans les eaux destinées à la consommation humaine (annexe 1). Cette saisine est liée au signalement de divergences de résultats entre le laboratoire agréé en charge du contrôle sanitaire (AVEYRON LABORATOIRE) et le laboratoire de l'exploitant en charge de la surveillance (SUEZ). Dans le cadre du contrôle sanitaire des EDCH, le laboratoire réalise la mesure du paramètre chlorites. Il est accrédité selon la norme NF EN ISO 10304-4 : Dosage des ions chlorate, chlorure et chlorite dans des eaux faiblement contaminées mais ne réalise pas le prétraitement de stabilisation à l'hydroxyde de sodium (NaOH) prévu dans cette norme. Il utilise à la place la stabilisation à l'éthylène-diamine (EDA) à 50 mg/L comme décrite dans la norme NF EN ISO 15061 : Dosage du bromate dissous. Le laboratoire est accrédité COFRAC avec ce prétraitement. Par ailleurs, le laboratoire participe depuis 2004 à des essais interlaboratoires et a toujours obtenu des résultats satisfaisants.

Une première expertise avait été réalisée par le LHN en 2008 (rapport AST 08-03 disponible sur le Rese). Ces travaux n'avaient pas mis en évidence de différence significative entre les différents prétraitements : Stabilisation à la soude - ajout d'éthylène diamine - stripping à l'azote + éthylène diamine. Toutefois en raison de contraintes techniques, il n'avait pas été possible de réaliser ces tests *in situ*.

## 1.3 Modalités de traitement de la saisine

L'expertise a été réalisée par le Laboratoire d'hydrologie de Nancy dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) » par une expertise de type institutionnelle dans le cadre de son mandat de laboratoire national de référence.

### 1.3.1 Examen documentaire

Pour mener à bien ses travaux, outre les données de la littérature scientifique, différents documents ont pu être fournis par la DT ARS et le laboratoire impliqué dans le contrôle sanitaire (Aveyron labo) :

- **Aveyron labo (documents reçus le 06/05/16) :**
  - Dossier de confirmation des chlorites de 2015/2016
  - Un dossier de traçabilité : RE 150615-02256401 (avec date de prélèvement, dates d'analyse et chromatogrammes)
  - Résultats des EIL chlorites depuis 2004
  - Tests de stabilité
- **Laboratoire Suez (document fourni par DT ARS) :**

- Rapport d'analyse « Evaluation de la neutralisation avec l'éthylène diamine lors de la mesure de chlorites » du 14 octobre 2015
- **Etude Segala en partenariat avec bureau d'étude ICE Eau (documents fournis par DT ARS) :**
  - Etude chlorite Segala GALAT 2014
  - Etude chlorite Segala GALAT 2015
  - Etude chlorite Segala réseau 2014

### 1.3.2 Questionnaire auprès des laboratoires agréés

Un questionnaire a été transmis à l'ensemble des laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux afin de recueillir des informations sur leur pratique analytique pour le dosage de l'ion chlorite.

### 1.3.3 Requête Sise Eaux

Une extraction de la base de données Sise Eaux a été réalisée le 15 juin 2016 sur la période 2013 à 2015 sur les analyses de chlorite, chlorate et bioxyde de chlore en sortie station de traitement et réseau de distribution.

### 1.3.4 Expérimentations en laboratoire

Des expérimentations ont également été réalisées en laboratoire pour évaluer l'influence les différents modes de stabilisation. Les mesures de bioxyde de chlore ont été réalisées avec un spectrophotomètre de terrain : SPECTROQUANT VWR NOVA 60.

Les mesures de chlorites et chlorates ont été réalisées par chromatographie ionique avec une détection conductimétrique ou par spectrométrie de masse.

### 1.3.5 Essai interlaboratoires

Afin de valider les hypothèses de cette expertise, un essai inter laboratoires regroupant 29 laboratoires participants a été réalisé en novembre 2016 (référence : DCIL 2016 CRITE).

## 2 Bilan de l'expertise

### 2.1 Bilan de l'extraction Sise Eaux

Les analyses de chlorites, mesurées en cas de traitement au bioxyde de chlore, sont principalement concentrées sur certaines régions de sud et de l'ouest de la France (Aquitaine, Languedoc Roussillon, Midi Pyrénées et Val de Loire) ainsi qu'en Guadeloupe.

Même si l'Arrêté du 11 janvier 2007 (relatif au programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution) ne prévoit l'analyse qu'en réseau de distribution (analyse de type D2), il apparaît que les mesures de l'ion chlorite sont équitablement réparties entre les sorties stations de traitement (TTP) et les réseaux de distribution (UDI).

Les répartitions des teneurs en chlorites et chlorates en TTP et UDI sont présentées sur les **Figures 1 et 2**. Ces résultats font apparaître des dépassements de la référence de qualité en TTP (10,9 %) et surtout en UDI (24,5%).

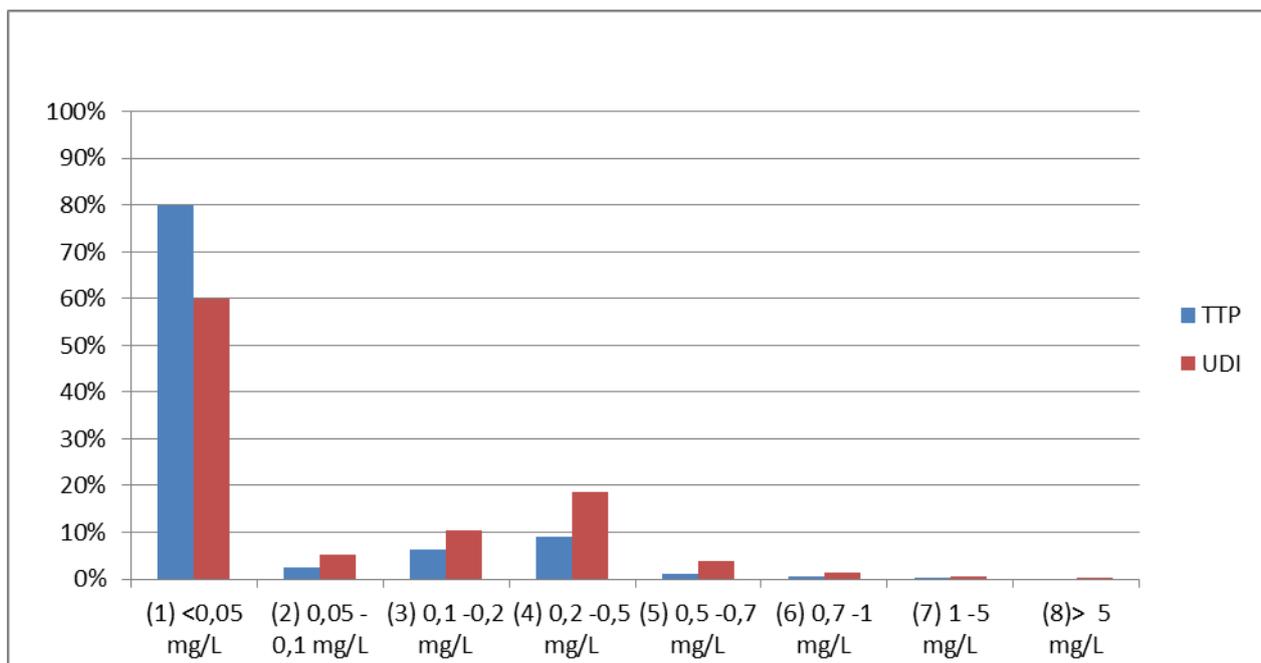


Figure 1 : Distribution des teneurs en ion chlorite en TTP et en UDI

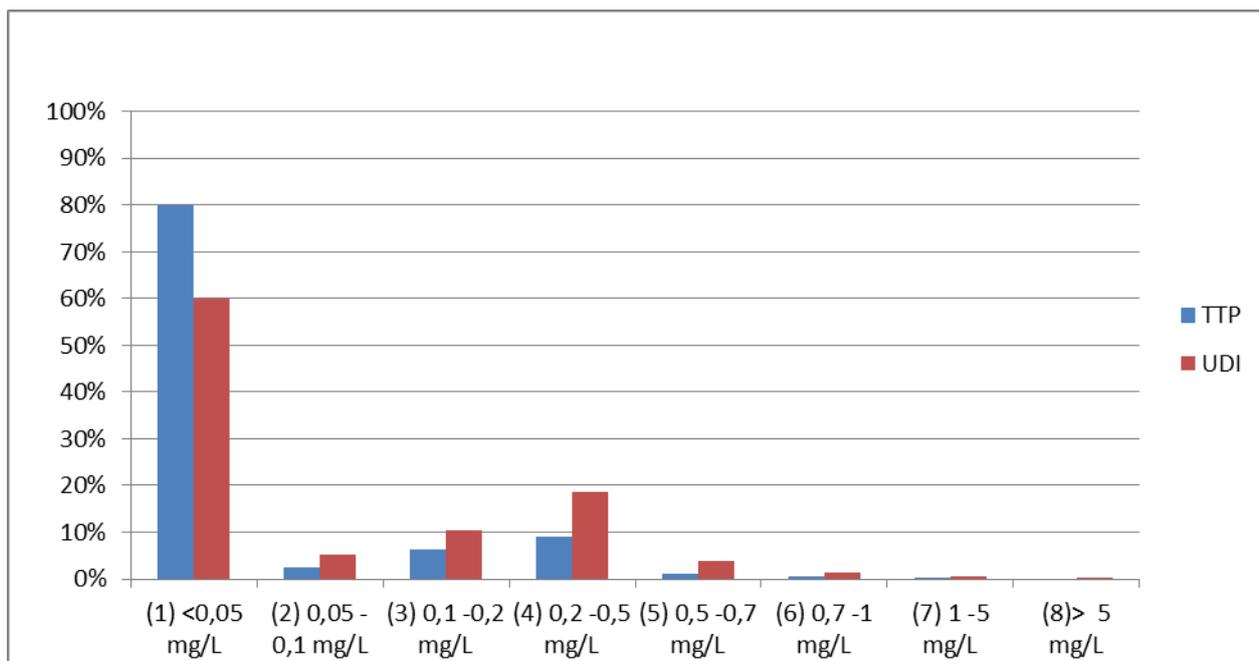


Figure 2 : Distribution des teneurs en ion chlorate en TTP et en UDI

## 2.2 Méthodes d'analyse et performances analytiques

Au 1er janvier 2017, 39 laboratoires sont agréés pour le dosage des chlorites dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux. Les analyses sont réalisées par chromatographie ionique selon la norme NF EN ISO 10304-4.

La normalisation prévoit les dispositions suivantes:

- **NF EN ISO 10304-4 :**

Cette norme d'analyse multi-élémentaire par chromatographie ionique (chlorures, chlorites, chlorates) prévoit la stabilisation suivante : Ajustement à pH 10 +/- 0,5 avec une solution d'hydroxyde de sodium, puis filtration au laboratoire (0,45 µm) pour éviter l'adsorption des anions sur les particules en suspension ou leur transformation par prolifération bactérienne.

- **NF EN ISO 15061 :**

Cette norme dédiée au dosage des bromates est souvent citée par les laboratoires pour le dosage des chlorites (dosage simultané des chlorites, bromates, chlorates). La stabilisation par ajout d'éthylène diamine (EDA) est préconisée.

- **NF EN ISO 5667-3 :**

Ajout d'hydroxyde de sodium jusqu'à pH = 10 ± 0,5

- **EPA 300.1 :** Ce standard américain prévoit une stabilisation en deux étapes :

- Dégazage sur site à l'azote (par exemple minimum 10 minutes, ou jusqu'à obtenir un résiduel d'oxydant non mesurable)
- Ajout d'éthylène diamine

- **MA303 Ions3.2 :**

Ce standard canadien prévoit, comme pour les bromates, une stabilisation avec de l'éthylène diamine

Un questionnaire a été envoyé à chaque laboratoire agréé afin de recenser leur pratique et les éventuels retours d'expérience sur la conservation des chlorites. 26 réponses ont été collectées (67 % de retour). Le dépouillement des résultats aboutit aux résultats suivants :

- ▶ Les laboratoires utilisent généralement des flacons en PEHD (80 %) avec une stabilisation réalisée majoritairement de retour au laboratoire (60% des cas).
- ▶ Les ¾ des laboratoires utilisent de la soude et 1/4 des laboratoires stabilisent les échantillons à l'éthylène diamine.
- ▶ 38 % des laboratoires ont réalisé des tests de stabilisation, mais seulement ¼ d'entre eux a réalisé ces tests en présence de bioxyde de chlore.

L'examen des documents fournis par Aveyron labo (mode opératoire, contrôle qualité interne, contrôle qualité externe) n'a pas mis en évidence de lacune susceptible d'expliquer les divergences de résultats.

## 2.3 Expérimentations en laboratoire

En complément des informations collectées auprès des différents laboratoires, des essais ont été réalisés en laboratoire afin d'évaluer l'impact du mode de stabilisation sur l'analyse de l'ion chlorite.

### 2.3.1 Dégazage

Les tests de dégazage à l'air ont été réalisés avec un bulleur d'aquarium (100L/heure) et par bullage à l'azote. Les résultats mettent en évidence :

- Une efficacité de dégazage semblable pour l'air et l'azote (**Figure 3**).
- Une meilleure efficacité du dégazage en éprouvette qui permet un abattement du bioxyde de chlore supérieur à 80 % en 15 minutes (**Figure 4**).

En parallèle à ces essais, il a été vérifié que les teneurs en chlorites et chlorates ne sont pas affectées par cette étape de dégazage.

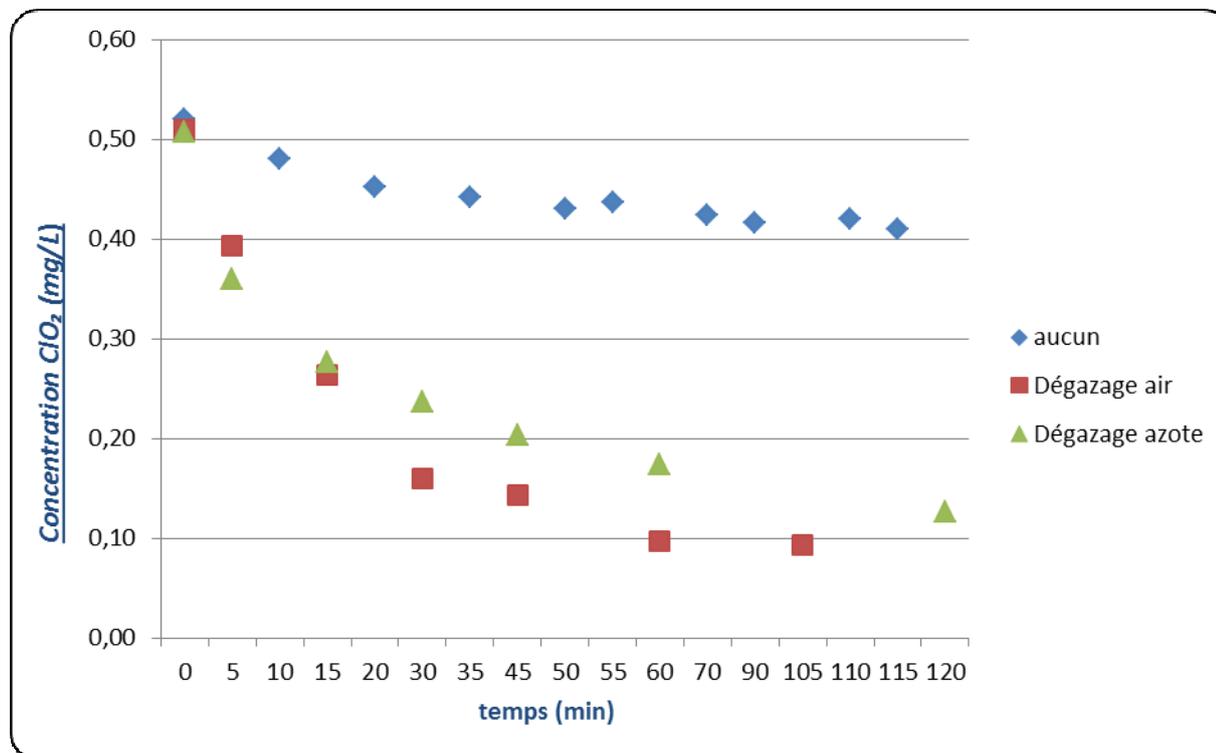


Figure 3 : Cinétique de dégazage du bioxyde de chlore à l'air et à l'azote

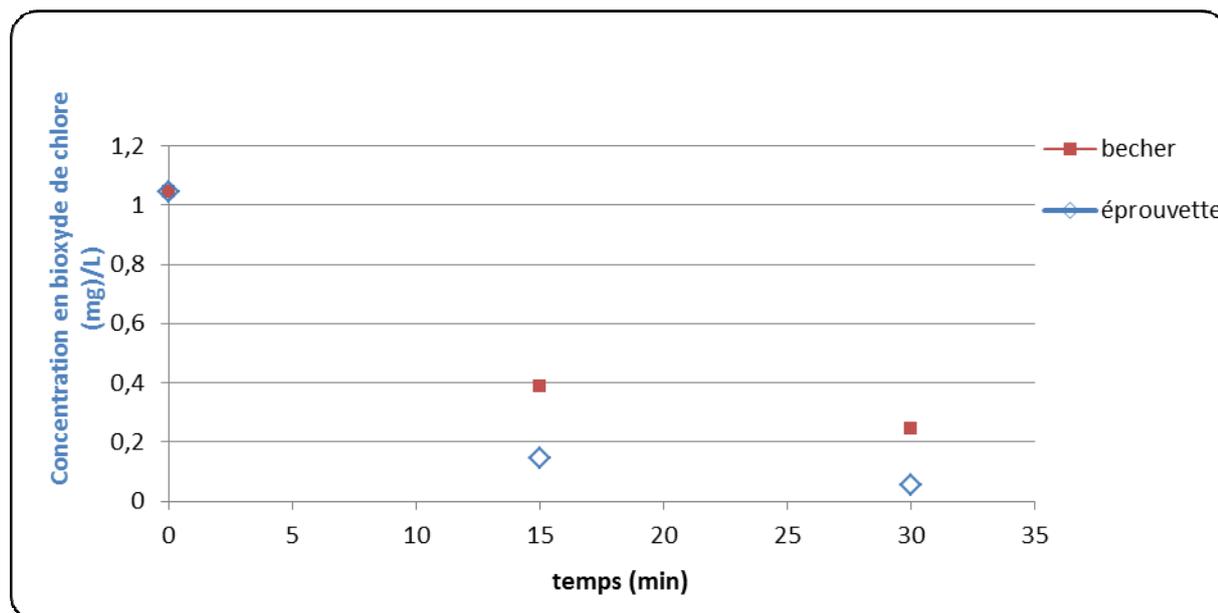


Figure 4 : Influence du récipient utilisé sur l'efficacité du dégazage

### 2.3.2 Influence du pH sur les teneurs en chlorites et chlorates

Un échantillon d'eau de réseau déchlorée a été dopé en bioxyde de chlore (0,2 mg/L) puis soumis à différents pH de stabilisation avant mesure de l'ion chlorite et chlorate. Les résultats (Tableau 1) mettent en évidence une augmentation des teneurs en chlorites et en chlorate lorsque le pH augmente.

La stabilisation à l'éthylène diamine (amine basique) conduit également à une augmentation de pH de l'échantillon (pH final entre 9 et 10).

	T0	
	Chlorites (µg/L)	Chlorates (µg/L)
Aucune Stabilisation	113	87
NaOH pH=9	109	71
NaOH pH=10	135	93
NaOH pH=11	150	99
NaOH pH=12	162	104

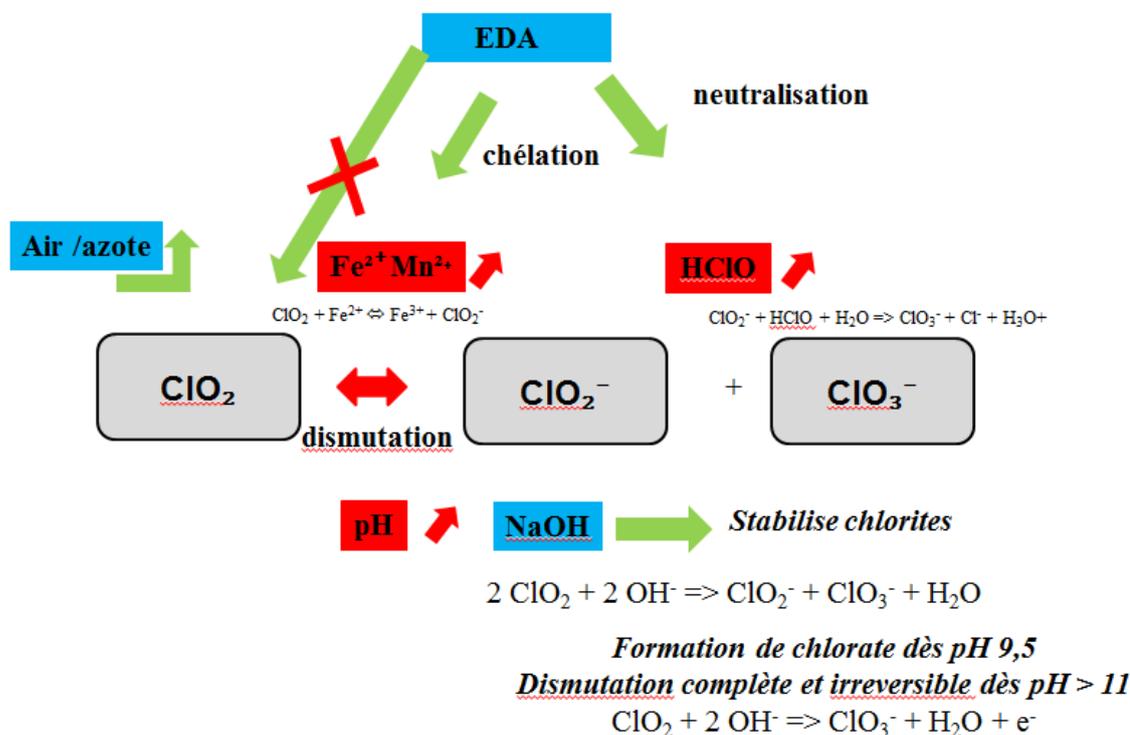
Tableau 1I : Influence du pH sur les teneurs en ion chlorite et chlorate

## 2.4 Essai interlaboratoires

Les résultats détaillés de l'essai interlaboratoires sont présentés dans le rapport DCIL 2016 CRITE. Ils mettent en évidence une influence significative du mode de stabilisation, en particulier pour les eaux présentant des teneurs en bioxyde de chlore élevées (> 0,3 mg/L). Les résultats obtenus après dégazage sont systématiquement inférieurs à ceux obtenus sans dégazage, quel que soit le stabilisant utilisé ensuite. Le recours à l'éthylène diamine ou la soude n'influence que très peu les résultats.

### 3 Chimie du bioxyde de chlore et de ses sous-produits

La **Figure 5** présente les mécanismes réactionnels mis en œuvre dans la stabilisation des échantillons.



**Figure 5 : Réactions mises en œuvre dans la stabilisation des échantillons**

Le bioxyde de chlore est susceptible de se dismuter en chlorite et chlorate, cette réaction est favorisée en milieu alcalin (Ben Amor et Al. 1984 ; Karpel Vel Leitner N. et al. 1991 ; Schmitz G. & H. Rooze. 1985)

Cet oxydant présente une très faible tension de vapeur (500 mm Hg à 0°C), et peut s'éliminer facilement par aération (bullage à l'air ou à l'azote). Les teneurs en chlorites et chlorates ne sont pas affectées par cette étape d'aération (essais internes réalisés au Laboratoire d'Hydrologie de Nancy).

En l'absence de bioxyde de chlore, les chlorites sont stables en milieu basique et instables à pH acide.

La présence de fer et de manganèse dans le réseau de distribution est susceptible de favoriser la formation de chlorites selon la réaction  $ClO_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + ClO_2^-$ .

En présence de chlore libre, les chlorites sont oxydés en chlorates selon la réaction  $ClO_2^- + HClO + H_2O \Rightarrow ClO_3^- + Cl^- + H_3O^+$

Selon les expérimentations de Yoon-jin et al. 2004, les teneurs en bioxyde décroissent très rapidement dans la première demi-heure. La formation d'ions chlorites à partir du bioxyde de chlore s'opère très rapidement dès le 1er quart d'heure de mise en contact (Karpel Vel Leitner N. et al. 1994). La cinétique de formation augmente avec le pH et la température de l'eau. Ainsi à pH = 10, on observe une décroissance de plus de 80 % du bioxyde de chlore en 15 minutes.

Au regard de ces éléments, l'alcalinisation des échantillons, sans élimination préalable du bioxyde de chlore, est susceptible d'entraîner une surévaluation des résultats par formation de chlorites dans l'échantillon à partir du résiduel de bioxyde de chlore.

## 4 Conclusions et recommandations

### 4.1 Conclusions

Ces essais réalisés sur des échantillons naturels traités au bioxyde de chlore, ont permis d'évaluer l'impact des conditions de stabilisation des échantillons sur le dosage des chlorites et chlorates et bromates. Il en ressort que les conditions de stabilisation des échantillons préconisées dans la norme NF EN ISO 10304-4 (soude pH 10), ne sont donc pas applicables en l'état aux eaux traitées au bioxyde de chlore.

- En présence de bioxyde de chlore, il existe des différences significatives selon les modalités de stabilisation des échantillons mises en œuvre.
  - Le stripping préalable du bioxyde de chlore permet d'éviter une surévaluation des résultats de chlorite qui peut atteindre 45 % pour des eaux riches en bioxyde de chlore.
  - Cette étape de stripping préalable est d'autant plus importante que la teneur en bioxyde de chlore est élevée.
  - Après dégazage, la stabilisation avec de l'EDA ou de la soude aboutit à des résultats équivalents.
- Pour les chlorates, le mode de stabilisation des échantillons n'a que peu d'impact sur le résultat mesuré.
- Pour les bromates, le recours à une stabilisation à la soude ou à l'EDA, n'influence pas significativement le résultat obtenu.
- Les conditions de stabilisation des échantillons préconisées dans la norme NF EN ISO 10304-4 (soude pH 10), ne prennent pas en compte les eaux traitées au bioxyde de chlore. La commission AFNOR T 91B a été informée de ce biais analytique et du besoin de révision de la norme pour prendre en compte le cas des eaux traitées au bioxyde de chlore.

### 4.2 Recommandations

Au regard de ces travaux, les recommandations, suivantes sont émises :

- ▶ Le dégazage sur site des échantillons traitées au bioxyde de chlore pour les prélèvements en sortie station de traitement (TTP) lorsque le résiduel de ClO<sub>2</sub> est > 0,2 mg/L. Un bullage de 15 à 30 minutes avec un aérateur d'aquarium (100 L/heure) dans un récipient haut et étroit apparaît adapté.
- ▶ Une stabilisation des échantillons à la soude ou à l'EDA selon la pratique validée par le laboratoire.

**Date de validation** : 22 mars 2017

## 5 Bibliographie

### 5.1 Publications

Ben Amor H., J. De Laat, M. Dore. 1984. « Mode d'action du bioxyde de chlore sur les composés organiques en milieu aqueux. » *Water Research* 18(2):1545-1560.

Karpel Vel Leitner N., J. De Laat, M. Dore, H. Suty. 1991. « Etude cinétique de l'action du chlore sur les ions chlorites en solution aqueuse diluée ». *Environmental Technology* 12(6): 477-487.

Karpel Vel Leitner N., J. De Laat, M. Dore, H. Suty., M.Pouillot. 1994. « Evolution des concentrations en chlorite et en chlorate au sein des filières de potabilisation comprenant une préoxydation au bioxyde de chlore ». *Techniques Sciences Méthodes* 1: 27-33.

Schmitz G., H. Rooze. 1985. « Mécanisme des réactions du chlorite et du dioxyde de chlore. III: La dismutation du chlorite » *Canadian Journal of Chemistry* 63(4): 975-980.

Yoon-Jin L., K. Hea-Tae, L. Un-Gi. 2003. « Formation of chlorite and chlorate from chlorine dioxide with Han river water. » *Korean Journal of Chemical Engineering* 21(3): 647-653.

### 5.2 Normes

EPA Method 300.1.1 (avril 1999) Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography

MA303 Ions3.2. (novembre 2016) Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec – Déterminations des anions en faible concentration dans l'eau de consommation – Méthode par chromatographie ionique

NF EN ISO 5667-3 (mai 2013) Echantillonnage – Partie 3 Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau.

NF EN ISO 10304-4 (juin 1999) Dosage des anions chlorites, chlorates, chlorures par chromatographie ionique.

NF EN ISO 15061 (septembre 2001) Dosage du Bromate dissous – Méthode par chromatographie des ions en phase liquide.

NF EN ISO 17043 (avril 2010) Evaluation de la conformité – Exigences générales concernant les essais d'aptitude.

NF ISO 13528 (octobre 2015) Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires.

### 5.3 Législation et réglementation

MINISTERE DE LA SANTE ET DES SOLIDARITES. Arrêté du 11 janvier 2007 relatif au programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution, pris en application des articles R. 1321-10, R. 1321-15 et R. 1321-16 du code de la santé publique. Journal Officiel, n°0036, texte n°22, du 11 février 2007. En ligne <  
<https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000466614&fastPos=2&fastReqId=296460294&categorieLien=id&oldAction=rechTexte>>

---

# ANNEXES

---



## Annexe 1 : Lettre de saisine

### Fiabilité des analyses en Chlorites réalisées après un pré-traitement à l'éthylène-diamine dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) - demande d'expertise scientifique et technique

Le titulaire du marché du contrôle sanitaire des eaux dans le département de l'Aveyron est le laboratoire Aveyron Labo. Ce dernier est agréé par le ministère chargé de la santé jusqu'au 31 décembre 2016.

Dans le cadre du contrôle sanitaire des EDCH, le laboratoire réalise la mesure du paramètre chlorites. Il est accrédité selon la norme NF EN ISO 10304-4 : Dosage des ions chlorate, chlorure et chlorite dans des eaux faiblement contaminées mais ne réalise pas le prétraitement de stabilisation à l'hydroxyde de sodium (NaOH) prévu dans cette norme. Il utilise à la place la stabilisation à l'éthylène-diamine (EDA) à 50 mg/L comme décrite dans la norme NF EN ISO 15061 : Dosage du bromate dissous. Le laboratoire est accrédité COFRAC avec ce prétraitement. Par ailleurs, le laboratoire participe depuis 2004 à des essais interlaboratoires et a toujours obtenu des résultats satisfaisants.

Le laboratoire a choisi cette méthode en se basant sur une étude comparative réalisée en interne. Aucune différence n'avait été identifiée entre les deux méthodes de prétraitement, la stabilité semblait même être améliorée avec le prétraitement à l'EDA.

La société Suez environnement, dont l'une des activités est la gestion des services d'eau, remet en cause les résultats du contrôle sanitaire des EDCH concernant le paramètre chlorites. Selon cette société, la concentration en chlorites serait surestimée par le laboratoire Aveyron Labo. Récemment, le Syndicat Intercommunal d'Amenée d'Eau Potable du Ségala a formulé les mêmes remarques.

Le centre de recherche (CIRSEE) de Suez environnement indique avoir mis en évidence un impact défavorable de la méthode de conditionnement du laboratoire Aveyron labo lors d'une investigation. L'ajout de l'EDA augmenterait la teneur en chlorites de l'échantillon.

Aussi, je sollicite votre expertise scientifique et technique sur la validité des résultats fournis par Aveyron Labo et sur la détermination de l'origine du biais observé entre les deux méthodes de prétraitement en réalisant, le cas échéant un essai croisé. Votre expertise doit permettre d'identifier si une méthode est à privilégier pour le prétraitement des échantillons utilisés pour la mesure des chlorites dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine.

A toutes fins utiles, le bureau de la qualité des eaux vous transmettra les documents fournis par l'ARS Languedoc Roussillon-Midi Pyrénées (courriel du laboratoire Aveyron Labo, courriels de la Lyonnaise des eaux et présentation de l'étude de la Lyonnaise des eaux).

**Notes**

---





Agence nationale de sécurité sanitaire  
de l'alimentation, de l'environnement et du travail  
14 rue Pierre et Marie Curie  
94701 Maisons-Alfort Cedex  
[www.anses.fr](http://www.anses.fr) /  @Anses\_fr