

RAPPORT D'ÉTUDE

27/11/2006

N° INERIS-DRC-CHEN-76859-NHO/BLé-06.0085

**État des lieux des pratiques des laboratoires
impliqués dans l'analyse des substances
dangereuses pour le milieu aquatique**

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

État des lieux des pratiques des laboratoires impliqués dans l'analyse des substances dangereuses pour le milieu aquatique

Verneuil-en-Halatte, Oise

Client (ministère, industriel, collectivités locales) :

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

Régis Nguyen - Nathalie Houeix - Bénédicte Lepot

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	N. HOUEIX / B. LEPOT	MP. STRUB	A. MORIN
Qualité	Technicienne/Ingénieur à l'Unité « Chimie Analytique et Environnementale »	Ingénieur à l'Unité « Chimie Analytique et Environnementale »	Coordinatrice des Programmes « Qualité des Eaux »
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	5
GLOSSAIRE.....	6
1. INTRODUCTION	8
2. LE QUESTIONNAIRE.....	9
2.1 Présentation	9
2.2 Objectif.....	9
2.3 Méthodologie d'exploitation.....	12
3. EXPLOITATION : MISE EN EVIDENCE DES SOURCES D'ERREURS	13
3.1 Prétraitement des échantillons en vue de l'analyse	13
3.1.1 Incidence du traitement général de l'échantillon sur la mesure	13
3.1.2 Incidence du prétraitement spécifique des échantillons sur la mesure	14
3.2 Caractéristiques de performance du système analytique.....	16
3.2.1 Incidence de la solution étalon sur la qualité de la mesure.....	16
3.2.2 Incidence du mode d'étalonnage sur la qualité de la mesure	16
3.2.3 Incidence des critères de qualité sur la qualité de la mesure	20
4. LES AXES D'AMÉLIORATIONS.....	24
4.1 Améliorations demandées par INERIS pour les futurs EIL.....	25
4.2 Améliorations à engager par les laboratoires – Respect des Normes.....	26
5. CONCLUSION.....	28
5.1 Améliorations à l'initiative des laboratoires.....	28
5.2 Améliorations proposées par l'INERIS	28
5.3 Evolution des EIL INERIS	31
6. LISTE DES ANNEXES	32

TABLE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Traitement de l'échantillon à la sortie de leur enceinte réfrigérée.....</i>	<i>13</i>
<i>Tableau 3 : Informations liées au rendement d'extraction.....</i>	<i>17</i>
<i>Tableau 5 : Matrice et étalons internes mis en œuvre lors du mode d'étalonnage en gamme extraite – Résultat en %.....</i>	<i>19</i>
<i>Tableau 7 : Informations liées à la gamme d'étalonnage – Résultats en %.....</i>	<i>22</i>
<i>Tableau 9 : Améliorations demandées par INERIS pour les futurs EIL.....</i>	<i>25</i>
<i>Tableau 11 : Améliorations à engager par les laboratoires eux-mêmes.....</i>	<i>26</i>
<i>Tableau 13 : Synthèse des améliorations à engager suite à l'exploitation du questionnaire.....</i>	<i>29</i>

RÉSUMÉ

Une enquête a été menée durant l'année 2005, auprès des 43 laboratoires ayant participé aux essais inter-laboratoires (EIL) organisés par l'INERIS en 2003 et 2004. 22 laboratoires y ont répondu.

L'objectif de cette enquête était de :

- recenser les pratiques en terme de contrôle qualité mis en place dans chaque laboratoire ;
- identifier les sources de variabilité susceptibles d'expliquer la dispersion observée dans les valeurs de mesure produites lors des EIL 2003 et 2004, et pour lesquelles les informations collectées par le biais des EIL étaient insuffisantes.

Les principaux résultats de cette enquête sont les suivants :

Les sources de variabilité ayant une incidence sur la qualité de la mesure concernent principalement le prétraitement des échantillons et les caractéristiques de performance de la chaîne analytique. Elles ont pu être classées en deux rubriques distinctes :

- la variabilité provenant d'étapes non prescrites dans les méthodes officielles, pour lesquelles l'organisateur peut formuler des exigences complémentaires à l'intention des participants aux futurs EIL ;
- la variabilité liée spécifiquement au non-respect des prescriptions des méthodes officielles, ou à des mises en œuvre techniques peu pertinentes de celles-ci de la part des participants.

Ceci peut se traduire par la préconisation de deux types d'améliorations :

1. Les prescriptions générales : les étapes méthodologiques non explicites dans les méthodes officielles feront l'objet d'exigences complémentaires vis-à-vis des laboratoires participant aux EIL, par exemple :

- une **remise à température ambiante des échantillons** à la sortie de leurs enceintes réfrigérées suivie d'une **homogénéisation** afin d'éviter une sous estimation du résultat dû à des pertes par adsorption ;
- une restitution obligatoire des **valeurs de blanc**. Pour ce faire, un matériau « blanc » similaire au matériau d'essai, mais exempt de substances à analyser, sera fourni ou défini lors de chaque essai. Il permettra d'évaluer, pour chaque participant, la maîtrise des influences suivantes : contamination des réactifs, de la verrerie de laboratoire, du système de mesure et défauts instrumentaux ;
- une restitution obligatoire de la valeur du **rendement d'extraction** afin de vérifier la performance de cette étape dans chaque processus analytique. Il sera réalisé, durant la période de l'essai inter-laboratoire, sur une matrice fournie ou définie par l'organisateur de l'EIL. Sa prise en compte permettra d'harmoniser la restitution des résultats lors de l'EIL ;
- un point de contrôle, au niveau de concentration de l'échantillon testé ou à un niveau défini, sera requis afin de s'assurer de la vérification de la justesse des résultats de chaque laboratoire, et d'en connaître les tolérances.

2. Les prescriptions spécifiques à chaque laboratoire : ces mesures sont volontaires : elles portent sur le respect des méthodes officielles et sur un auto-examen critique des pratiques de chacun. Elles peuvent s'inscrire dans une démarche d'accréditation.

Mots clés : Essais inter-laboratoires, sources d'erreurs, qualité de la mesure, amélioration des pratiques, variabilité.

GLOSSAIRE

Abréviations et définitions :

Carte de contrôle : Outil permettant de contrôler, de maîtriser et de suivre l'évolution d'un processus analytique en représentant graphiquement la régularité et la variabilité de ce dernier. Il permet d'anticiper les dérives du processus analytique tout en s'assurant que le résultat reste à l'intérieur de limites de contrôle préétablies.

COHV : Composés Organo-Halogénés Volatils.

Echantillon : Matériau d'essai préparé par INERIS dans le cadre des EIL.

EIL : Essais Inter-Laboratoires, opération technique qui consiste à déterminer la concentration d'un échantillon, selon un mode opératoire spécifié au moyen de comparaisons entre différents laboratoires.

Etalon certifié : Solution, accompagnée d'un certificat, dont la valeur de concentration est certifiée par une procédure qui établit son raccordement à une réalisation exacte de l'unité dans laquelle la valeur de concentration est exprimée et pour laquelle chaque valeur certifiée est accompagnée d'une incertitude à un niveau de confiance indiqué.

Etalon de contrôle : Solution de composition connue appartenant au domaine d'étalonnage, mais préparée indépendamment. Elle permet de vérifier la concentration des différents étalons et/ou de contrôler la dérive de l'appareillage.

Etalon interne (ou traceur interne) : Substance (non contenue dans l'échantillon à analyser mais faisant partie de la famille à rechercher) introduite en quantité connue dans l'échantillon dès la première étape du processus analytique. Il permet de contrôler et maîtriser le processus analytique.

Gamme directe : Etalonnage réalisé à partir de solutions synthétiques en phase solvant. Il s'agit d'un étalonnage externe ne couvrant pas l'étape d'extraction, et, de ce fait, ne prenant pas compte de son rendement. Il est alors important de connaître la prise en compte du rendement dans l'expression du résultat final.

Gamme extraite : Etalonnage à partir de gammes extraites (matrice dopée à l'aide de solutions synthétiques subissant l'ensemble du processus analytique). Ici, le rendement d'extraction est directement intégré dans l'expression du résultat final.

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

LD : Limite de Détection : est la plus petite quantité d'un analyte observable dans un échantillon donné.

LQ : Limite de Quantification : est une valeur au-dessous de laquelle il est difficile de quantifier avec une incertitude acceptable.

Matériau d'essai : Solution reconstituée de concentration connue dopée avec des substances appartenant aux quatre familles étudiées (COHV, HAP, chlorophénols et pesticides), préparée dans un solvant approprié ou dans l'eau (eau alimentation ou eau résiduaire).

Méthode d'analyse : Ensemble des modes opératoires suivis par l'analyste pour effectuer l'analyse d'une substance. Elle décrit : domaine d'application, principe et/ou réactions chimiques mises en jeu, définitions le cas échéant, réactifs, appareillage, modes opératoires, format d'expression des résultats, méthode d'estimation de la fidélité et structure du rapport d'essai.

Processus analytique : Combinaison de tous les facteurs - analyste, équipement, méthode, réactifs et facteurs d'influence externes – intervenant dans la production de résultats analytiques à partir des échantillons.

Produit chimique pur : Produit chimique de la plus grande pureté disponible et de stœchiométrie connue et pour lequel les teneurs en analyte (élément à analyser) et en contaminant sont connues avec un degré de certitude établi.

3 RSDE : Action Nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux.

Solution étalon : Solution utilisée pour étalonner l'instrument, réalisée à partir d'une ou plusieurs(s) solutions mères ou à partir d'un étalon certifié.

Solution mère : Solution préparée à partir de produits chimiques purs et dont la concentration en analyte est connue avec précision. Solution à partir de laquelle la gamme d'étalonnage est réalisée.

Traceur d'injection : Etalon interne introduit avant quantification dans l'extrait résultant de la préparation des échantillons. Il permet de contrôler et maîtriser l'injection. La présence d'un étalon interne dans le processus analytique rend inutile l'utilisation d'un traceur.

1. INTRODUCTION

Dans le cadre de l'adoption récente de la Directive Cadre Eau et en application de la circulaire du 4 février 2002 du Ministère chargé de l'environnement, une action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (3RSDE) a été lancée dans chaque région en 2002.

Afin d'obtenir une comparabilité satisfaisante des résultats issus des différents laboratoires chargés de la surveillance des émissions et/ou de la pollution du milieu aquatique sur le plan français, il apparaît nécessaire d'améliorer la qualité des analyses en particulier pour les substances organiques.

Ainsi, dans le but de fiabiliser les données issues de cette action 3 RSDE, plusieurs essais inter-laboratoires portant sur des familles de substances prioritaires ont été organisés, par l'INERIS en 2003 et 2004. Le premier essai¹ organisé en 2003 portait sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV) ; le second² organisé en 2004 portait sur certains Pesticides et les Chlorophénols. Les matrices présentées au cours de ces EIL sont une solution reconstituée de concentration connue, une eau d'alimentation (eau potable) et une eau résiduaire, toutes dopées par les substances choisies.

Une note de synthèse³ « Comparabilité des données : sur la bonne voie... » réalisée à partir des deux essais inter-laboratoires (EIL) présente les principaux enseignements issus de ces essais. Elle met en évidence une grande dispersion dans les valeurs rendues quelle que soit la matrice testée.

Face à ce constat, l'année 2005 a été dédiée à la réalisation d'un diagnostic des sources potentielles de cette dispersion ; cette étape est indispensable pour comprendre les pratiques de chaque laboratoire et les éventuelles difficultés rencontrées.

Un questionnaire a été envoyé aux laboratoires ayant participé aux essais inter-laboratoires 2003 et 2004. Ce questionnaire reprenait les différentes étapes de l'analyse, depuis la réception des matériaux d'essais jusqu'à la restitution des résultats. Chaque laboratoire devait y répondre le plus précisément possible en gardant à l'esprit que l'objectif, est de faciliter l'exploitation des essais inter-laboratoires pour, in fine, améliorer la comparabilité des données. L'ensemble des réponses a été recueilli en novembre 2005.

Ce rapport présente les principaux écarts ou sources d'erreurs pouvant avoir une incidence sur la qualité de la mesure et par-là, diminuer la comparabilité des données. Pour chaque écart observé, des mesures d'améliorations lorsqu'elles semblaient nécessaires ont été proposées. Un classement des mesures d'améliorations a pu être défini afin de sélectionner les compléments d'information à demander lors des prochains EIL qu'organisera l'INERIS en 2007.

¹ Essai inter-laboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau – Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et Composés Organiques Halogénés volatils – INERIS-DRC-CHEN-04-45699-BLe/JL-04.0057

² Essai inter-laboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau – Pesticides et Chlorophénols – INERIS-DRC-04-59505-CHEN-BLe-05.0019

³ Comparabilité des données sur la bonne voie... Exercice d'inter-comparaison sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau - <http://rsde.ineris.fr/KliT.html>.

2. LE QUESTIONNAIRE

2.1 PRÉSENTATION

Le questionnaire a été envoyé aux 43 laboratoires ayant participé aux EIL 2003 et/ou 2004, le 25 juillet 2005 avec comme date de restitution le 30 septembre 2005. 22 laboratoires (dont 18 impliqués dans l'action 3 RSDE) ont finalement répondu.

Afin de favoriser l'exhaustivité de l'enquête, les derniers retours ont été acceptés jusqu'à la fin novembre 2005.

Ce questionnaire a été élaboré en s'appuyant sur :

- les méthodes analytiques normalisées spécifiques aux substances concernées,
- les méthodes officielles portant sur l'assurance qualité au sein des laboratoires (dont la norme XP ENV ISO 13530⁴).

Le questionnaire est présenté en **Annexe 1**. Il se présente sous la forme d'un classeur informatique comportant 4 onglets. Les 4 onglets correspondent aux quatre thèmes suivants :

- la réception et la préparation des échantillons.
- la préparation des solutions étalons.
- les critères de qualité de l'analyse.
- la performance des laboratoires aux essais.

Le détail de chaque thème est présenté en **Annexe 2**. Pour chaque question, le laboratoire devait choisir parmi une liste déroulante de réponses. Sur l'**Annexe 1**, le choix des réponses proposées pour chaque question n'est pas visible.

2.2 OBJECTIF

L'objectif du questionnaire est de mettre en évidence les biais ou écarts pouvant avoir une incidence sur la qualité de la mesure. Ces écarts peuvent provenir de l'organisation, du système qualité et/ou du contrôle qualité mis en place dans le laboratoire, ainsi que des déviations par rapport aux méthodes analytiques normalisées.

Chaque laboratoire devrait s'assurer que tous résultats remis, lors d'un EIL ou pour un autre commanditaire, sont obtenus avec une exactitude appropriée.

Ce questionnaire a été élaboré en sélectionnant les points stratégiques, identifiés comme pouvant avoir une influence sur l'exactitude d'un résultat et pour lesquels aucune connaissance n'est possible à partir des données reçues lors d'un EIL. Les principaux points retenus comme pouvant engendrer des biais sont : la réception des échantillons, le prétraitement, les caractéristiques de performance du système analytique.

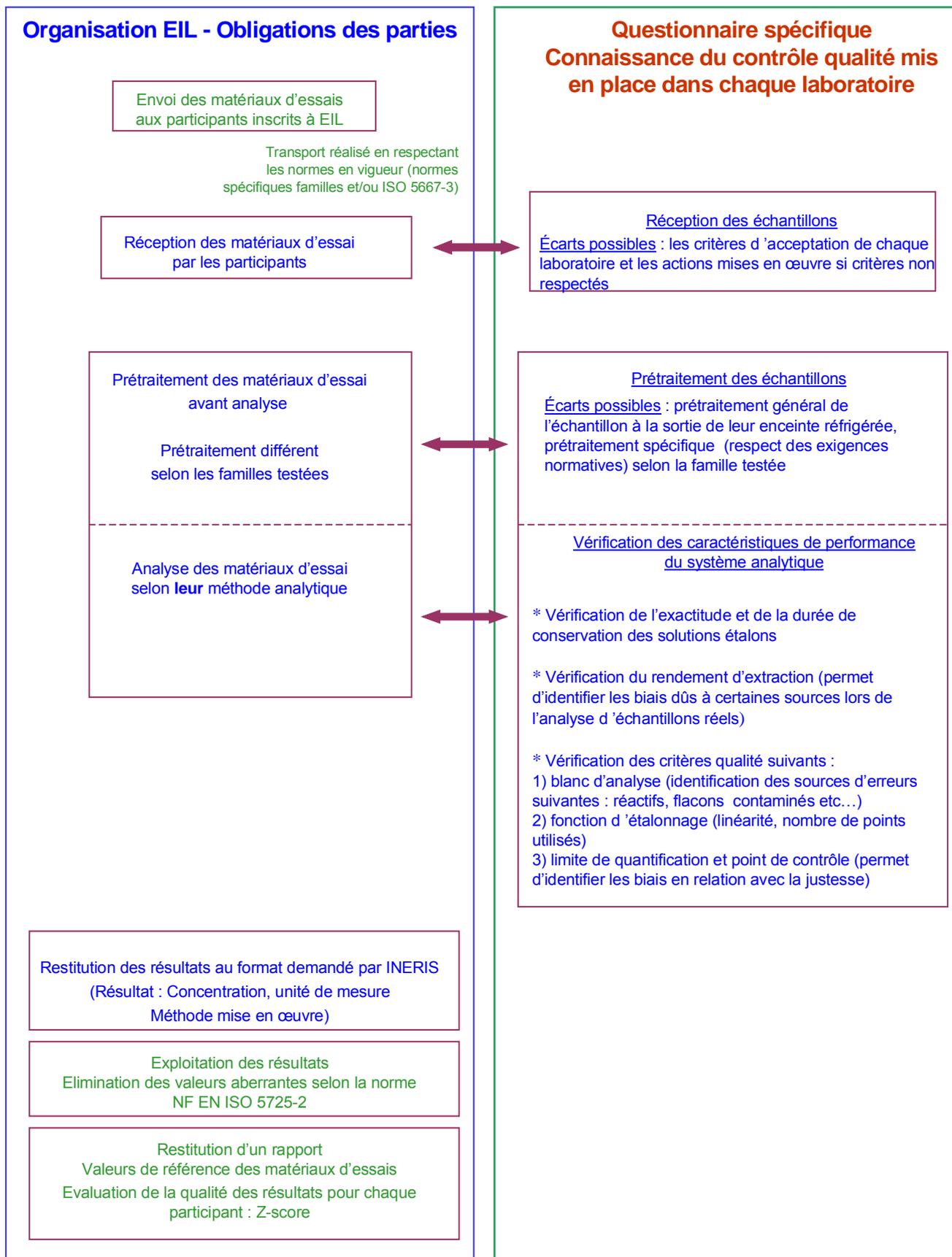
La participation à un EIL conduit à évaluer les laboratoires entre eux en fonction de la substance à analyser et de la matrice testée. En général, les informations demandées se limitent à une description détaillée de la méthode mise en œuvre [type de prétraitement, solvant mis en œuvre, type de séparation et mode de détection]. **Aucune information liée à l'assurance qualité et à la maîtrise de l'exactitude des résultats n'est demandée au cours d'un EIL.**

⁴ XP ENV ISO 13530 : Qualité de l'eau – Guide de contrôle qualité analytique pour l'analyse de l'eau – Décembre 1998.

Le synoptique (Figure 1) présente en parallèle les objectifs de chaque approche :

- l'organisation et les informations demandées dans le cadre d'un EIL dont l'objectif est d'évaluer la compétence des laboratoires entre eux ;
- le questionnaire destiné à connaître le contrôle qualité mis en place dans chaque laboratoire dont l'objectif est de vérifier si les points abordés n'engendrent pas une incidence sur la qualité de la mesure.

Le questionnaire vise à mieux maîtriser l'incidence des opérations se déroulant chez chaque participant sur l'exercice global. C'est pourquoi aucune question n'a trait au traitement statistique, qui est un processus qui ne dépend pas des participants.



Légende : vert : ressort de l'organisateur des EIL

bleu : ressort des participants

Figure 1 : Les objectifs de chaque approche : Approche EIL / Approche Enquête Spécifique

2.3 MÉTHODOLOGIE D'EXPLOITATION

L'exploitation des données issues du questionnaire a été réalisée selon une méthodologie consistant à étudier, point par point, les réponses de chaque thème afin de faire ressortir les sources d'erreurs pouvant conduire à une incidence non négligeable sur la qualité de la mesure.

Une fois ces sources d'erreurs identifiées, un examen des pratiques a été réalisé entre les laboratoires ayant rencontrés des difficultés de performance (sur les critères justesse et répétabilité) et ceux ayant remis des résultats satisfaisants.

L'objectif final est de proposer des axes d'améliorations pour obtenir à terme dans le cadre d'essais EIL une comparabilité des données satisfaisante.

3. EXPLOITATION : MISE EN EVIDENCE DES SOURCES D'ERREURS

Ce chapitre présente les principaux écarts pouvant impacter la qualité de la mesure et par là, diminuer la comparabilité. Ces écarts ont été identifiés suite aux réponses des 22 laboratoires. L'ensemble des données recueillies a été exploité et pour chaque réponse un avis d'expert a été fourni. Cet avis consiste à proposer des mesures d'amélioration lorsqu'elles semblent nécessaires ou à indiquer le bon respect des normes en rigueur. L'**Annexe 3** regroupe l'ensemble des avis des experts.

Cette partie ne traite que des sources d'erreurs mises en évidence.

Les principales sources de biais mises en évidence au cours de cette exploitation portent essentiellement sur :

- **le prétraitement des échantillons en vue de l'analyse ;**
- **les caractéristiques de performance du système analytique (Figure 1).**

3.1 PRÉTRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS EN VUE DE L'ANALYSE

3.1.1 INCIDENCE DU TRAITEMENT GÉNÉRAL DE L'ÉCHANTILLON SUR LA MESURE

Les échantillons préparés par l'INERIS lors des EIL 2003 et 2004, respectent les normes analytiques spécifiques aux substances en vigueur et la norme NF EN ISO 5667-3⁵. Les échantillons ont été expédiés dans des enceintes réfrigérées [$4 \pm 3^\circ\text{C}$], à l'obscurité afin de stopper la dégradation ou la transformation des substances. Les participants avaient pour consigne de les analyser le plus rapidement possible [en général < 48 heures] afin de limiter les pertes par adsorption ou transformation. Le Tableau 1 présente les traitements réalisés, au sein des laboratoires, sur les échantillons. La préparation de l'échantillon commence dès la sortie de leur enceinte réfrigérée.

Tableau 1 : Traitement de l'échantillon à la sortie de leur enceinte réfrigérée

	Traitement effectué à la sortie de leur enceinte réfrigérée (% de réponses)
Mise à température ambiante de l'échantillon et homogénéisation	65
Homogénéisation de l'échantillon sans remise à température ambiante	25
Aucun traitement	10

Il est important de préciser quelques notions de base aux 35% de laboratoires ne réalisant aucun traitement ou une seule homogénéisation.

La solubilité des substances dans l'échantillon est gouvernée par la température. Les phénomènes d'adsorption sur les parois des flacons sont plus importants à basse température. Le prélèvement d'une aliquote dans l'échantillon au sortir de l'enceinte réfrigérée peut conduire au final à une sous estimation.

⁵ NF EN ISO 5667-3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau - 1994

L'homogénéisation est une phase primordiale en analyse surtout lorsque les échantillons réceptionnés contiennent des matières en suspension ou des matières colloïdales. L'absence d'homogénéisation peut conduire à une désélection de particules sur lesquelles des substances organiques peuvent être adsorbées. En absence d'homogénéisation, le résultat pour ces substances peut être sous estimé.

L'absence de traitement (mise à température ambiante et homogénéisation) affectera les résultats de la mesure.

→ **Amélioration des pratiques n°1** : Nous recommandons aux laboratoires d'équilibrer les échantillons en température et de les homogénéiser avant analyse.

3.1.2 INCIDENCE DU PRÉTRAITEMENT SPÉCIFIQUE DES ÉCHANTILLONS SUR LA MESURE

Dans le cadre des EIL organisés par INERIS, 3 types de matériaux d'essais sont préparés par l'INERIS et envoyés aux participants. La nature des matériaux d'essai expédiés sont présentés en **Annexe 6**. L'enquête réalisée porte uniquement sur 2 types d'échantillons reçus :

- les **solutions synthétiques ou extraits**. Elles modélisent le résultat de l'étape d'extraction du protocole analytique d'un échantillon d'eau, et sont destinées à évaluer la comparabilité des performances des laboratoires sur l'étape d'analyse instrumentale ;
- les **eaux résiduaire**s. Elles modélisent un échantillon d'eau chargée prélevé sur site, stabilisé par les agents de conservation préconisés par les normes en vigueur spécifiques aux substances présentées ou par la norme NF EN ISO 5667-3. Elles sont destinées à évaluer la comparabilité des performances des laboratoires de l'ensemble du processus analytique (de l'étape d'extraction d'un échantillon d'eau à l'étape d'analyse instrumentale) d'une matrice complexe.

Les réponses recueillies à la préparation des matériaux d'essais « solutions synthétiques et eaux résiduaire

s», sont détaillées par famille dans l'**Annexe 3** (paragraphe 1.2.2).

Il en ressort que quelle que soit la famille testée [COHV, HAP, Chlorophénols, Pesticides], c'est la méthode analytique choisie par les laboratoires qui gouverne le prétraitement de l'échantillon reçu. Les méthodes officielles préconisent des moyens de prétraitements différents selon les propriétés intrinsèques des substances à analyser. Bien que les méthodes officielles existent, les laboratoires n'hésitent pas à développer des méthodes internes dans un souci d'optimisation de leurs moyens, ce qui induit des prétraitements totalement différents.

▪ C'est le **cas des COHV** [composés organiques hautement volatils] pour lesquels des précautions particulières sont à prendre afin d'éviter la contamination des échantillons par l'environnement ou l'air ambiant du laboratoire, dans lequel ils sont souvent utilisés comme réactif. Plus de la majorité des laboratoires ont su répondre à ce risque en réservant dans leurs locaux une salle spécifique à la préparation des échantillons pour analyse des COHV. Les autres laboratoires prennent un risque lors de la préparation des échantillons. Les laboratoires multipliant les phases de transvasement, d'homogénéisation et/ou de transfert de l'échantillon dans un autre flacon prennent également un risque non négligeable en terme de pertes en COHV. Les résultats d'analyses risquent d'être sous estimés.

→ **Amélioration des pratiques n° 2** : Eviter les manipulations de l'échantillon avant analyse (aliquotage, transvasement, transfert d'échantillon) du fait de la forte volatilité des COHV [Recommandation de la norme NF EN ISO 10301].

- C'est le **cas des HAP** [composés fortement hydrophobes] qui s'adsorbent préférentiellement sur les matières en suspension lorsque les échantillons sont chargés. L'essai interlaboratoire 2003 organisé sur une matrice très chargée [eau résiduaire contenant 250 mg/l de MES] a clairement mis en évidence l'intérêt de séparer les deux phases, eau et MES avant de les analyser. Toutefois, les normes ne stipulent pas clairement la méthodologie à mettre en œuvre dans le cas des matrices chargées [Norme NF EN ISO 17993]. L'étude réalisée⁶ au cours de l'EIL 2003 a montré qu'une seule extraction à l'aide d'un solvant n'était pas suffisante, mais qu'à partir de 2 extractions successives, le taux de récupération atteignait environ 95%.

→ **Amélioration des pratiques n° 3** : Selon la méthode normalisée « HAP » mise en œuvre, les exigences sont différentes (extraction simple, extraction multiple). Toutefois, certains laboratoires de par leur compétence, leur savoir-faire ont perçu la nécessité d'aller au-delà des exigences de la norme ISO 17993 en multipliant l'étape d'extraction. Une harmonisation des normes est souhaitable, mais dépend d'un processus extérieur. La convergence ne pourra être obtenue à terme qu'au travers d'une action soutenue lors des révisions des différents textes.

Dans l'intervalle, il serait souhaitable de mener des études de performance comparée des différentes normes s'adressant à un même polluant.

- C'est le **cas des chlorophénols**, pour lesquels un traitement acido-basique doit être appliqué (cas matrices chargées en MES) afin de purifier l'échantillon avant l'étape de dérivation (transformation des chlorophénols, présents, peu volatils, dans l'échantillon en leurs acétates correspondants, volatils). Le traitement acido-basique est indispensable pour les laboratoires réalisant la détection par Chromatographie en phase Gazeuse à Capture d'Electrons (GC/ECD). En revanche, si le mode de détection utilisé est la Spectrométrie de Masse (SM), cette étape est superflue. Les laboratoires travaillant en GC/ECD qui ne réalisent pas un traitement acido-basique prennent un risque. Les interférents présents dans la matrice chargée non purifiée pourront perturber la détection et la quantification en créant des faux positifs.

→ **Amélioration des pratiques n° 4** : Il est impératif que les laboratoires travaillant en GC/ECD réalisent le traitement acido-basique prescrit par la norme lors de l'analyse d'échantillons chargés [eaux résiduaires].

- C'est le **cas des pesticides**, pour lesquels le seul traitement exigé par les normes en vigueur consiste à vérifier le pH et à l'ajuster lors du prélèvement des échantillons. Ce traitement a été réalisé par l'INERIS, avant l'expédition des échantillons. Cet ajustement de pH est important car sous conditions alcalines, certains composés [comme les organophosphorés] seront hydrolysés. La majorité des laboratoires ont vérifié le pH avant analyse et l'ont réajusté si nécessaire afin de retrouver leurs conditions analytiques habituelles. Les rendements en pesticides sont variables selon le pH de l'échantillon. Deux laboratoires ayant réajusté le pH dans une plage différente de celles indiquée dans les méthodes normalisées ont rencontré des difficultés de répétabilité sur la matrice « eaux » lors des essais EIL 2004.

→ **Amélioration des pratiques n° 5** : Il est fortement recommandé aux laboratoires de vérifier et d'ajuster le pH des échantillons afin de replacer l'échantillon dans la même plage de pH que leurs conditions analytiques habituelles.

⁶ Essai Interlaboratoires sur les substances prioritaires de la DCE « HAP et COHV » - § 2.5.1.4 page 27.

3.2 CARACTÉRISTIQUES DE PERFORMANCE DU SYSTÈME ANALYTIQUE

3.2.1 INCIDENCE DE LA SOLUTION ÉTALON SUR LA QUALITÉ DE LA MESURE

Les bonnes pratiques d'assurance qualité couramment admises consistent à maîtriser pour chaque solution étalon :

- son degré d'indépendance
- son exactitude
- sa durée de conservation

Le **degré d'indépendance** est fonction de l'importance des différences de provenance et de mise en œuvre existant entre les réactifs entrant dans la composition de la solution étalon et ceux utilisés pour la réalisation des gammes étalons. Plus ce degré d'indépendance est élevé, plus le contrôle apporte de sécurité quant à l'exactitude de la gamme d'étalonnage. L'**exactitude** consiste à vérifier que les solutions étalons commerciales sont fiables, justes en concentration et respectent les exigences définies dans les normes. La **durée de conservation** consiste à définir la durée d'utilisation d'une solution étalon au travers d'une étude de stabilité et à s'assurer de son respect à l'aide des pratiques d'assurance qualité.

Les réponses recueillies sont détaillées dans l'**Annexe 3** (paragraphe 2).

Ce sont des caractéristiques pour lesquelles les laboratoires doivent avoir établi une politique qualité. C'est souvent le cas au travers du maintien de cartes de contrôle, mais parfois insuffisant. **En particulier, la carte de contrôle permet de formaliser une tendance à la dispersion de mesures, mais ne renseigne en aucun cas sur l'exactitude.**

→**Amélioration des pratiques n° 6** : Privilégier, lors de la validation de l'exactitude de la concentration, la comparaison croisée avec une solution étalon indépendante ou des matériaux de contrôles certifiés variés. Éviter l'utilisation seule de cartes de contrôle (exactitude non vérifiée par cette méthode).
La voie à privilégier dans tous les cas, pour vérifier la durée de conservation des solutions étalons est la réalisation d'études internes de suivi de stabilité. C'est la seule méthodologie fiable.

3.2.2 INCIDENCE DU MODE D'ÉTALONNAGE SUR LA QUALITÉ DE LA MESURE

Les laboratoires ont la possibilité de mettre en œuvre deux modes d'étalonnage :

- un étalonnage réalisé à partir de solutions synthétiques directement dans le solvant (gamme directe). Il s'agit d'un étalonnage externe ne prenant pas en compte le rendement d'extraction.
- un étalonnage à partir de gammes extraites. Il s'agit d'un étalonnage réalisé dans une matrice dopée avec les substances à étudier subissant l'ensemble du processus analytique. Ici, le rendement d'extraction est directement intégré dans l'expression du résultat final.

L'enquête réalisée auprès des laboratoires a donc pris en considération ces deux modes d'étalonnage.

3.2.2.1 ÉTALONNAGE RÉALISÉ À PARTIR DE SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES (GAMME DIRECTE)

Dans ce mode d'étalonnage, les étalons ne subissent pas l'étape d'extraction. Ils sont directement préparés dans le solvant et le rendement d'extraction n'est pas intégré à l'étalonnage. C'est pourquoi la vérification du rendement d'extraction est indispensable. Son éventuelle utilisation en tant que facteur correctif du résultat analytique a une forte influence sur le résultat final.

Les résultats de l'enquête montrent que les laboratoires étudient le rendement de l'étape d'extraction pour les familles HAP (100% des laboratoires), Pesticides (94,7%) et Chlorophénols (71,4%). En revanche, peu de laboratoires étudient le rendement lors de l'analyse des COHV (45,5%).

▪ Informations sur le rendement

Cette partie de l'enquête est destinée à connaître les pratiques des laboratoires sur la méthodologie mise en œuvre pour contrôler le rendement d'extraction :

- fréquence de réalisation : à chaque analyse, par exploitation des valeurs de contrôle périodique de la valeur initiale ou lors de la caractérisation initiale de la méthode ou à l'occasion d'une étude spécifique ;
- type de matrice utilisée (eau déminéralisée ou matrice semblable à celle de l'échantillon) ;
- prise en compte du rendement lors de l'expression des résultats.

Le Tableau 2 présente les résultats de l'enquête réalisée sur le rendement.

Tableau 2 : Informations liées au rendement d'extraction

Famille	Fréquence de vérification du rendement d'extraction (%)			Matrice semblable (%)		prise en compte du rendement dans l'expression du résultat (%)	
	quotidien	périodique	étude isolée	oui	non	oui	non
COHV	50	25	25	66.7	33.3	25	75
HAP	17.6	29.4	52.9	70.6	29.4	40	60
Chlorophénols	20	40	40	63.6	36.4	36.4	63.6
Pesticides	23.5	29.4	47.1	64.7	35.3	31.3	68.7

- Pour les **COHV**, les résultats sont remis à 75% **sans prendre en compte le rendement d'extraction** lors du calcul final. Les laboratoires ne prennent pas en compte le rendement d'extraction lors de la restitution des résultats car le rendement qu'ils obtiennent est conforme aux critères d'acceptabilité définis dans leur laboratoire ou le rendement obtenu lors de cet EIL est proche de 100%.
- Pour les **HAP et les pesticides**, le contrôle du rendement d'extraction est réalisé préférentiellement lors de la **caractérisation initiale de la méthode** (52,9% pour les HAP et 47,1% pour les pesticides) ou dans 29,4% des cas lors du traitement périodique d'un échantillon de concentration connue sur **une matrice proche de l'échantillon** testé (point de contrôle). Les résultats sont exprimés dans plus de 60% des cas **sans prendre en compte le rendement d'extraction**.
- Pour les **chlorophénols**, le rendement d'extraction est réalisé à parité soit lors de la **caractérisation initiale** de la méthode (dans 40% des cas) ou soit à l'occasion d'un point de contrôle (dans 40% des cas) sur une **matrice proche de l'échantillon** testé. Là encore, les résultats sont exprimés dans 63,6% des cas **sans prendre en compte le rendement d'extraction**.

Les laboratoires annoncent que les matrices mises en œuvre pour l'étude du rendement sont proches des échantillons à analyser. Toutefois, les réponses fournies « eau osmosée », « eau synthétique propre », eau du robinet, Minérale® ou eau résiduaire de sortie de station d'épuration **sont parfois loin** de la composition d'une eau résiduaire chargée en MES, surtout lorsque la matrice mise en œuvre pour l'étude du rendement est de l'eau du robinet ou de l'eau osmosée.

Plus de 60% des laboratoires ne tiennent pas compte du rendement lors de la restitution des résultats EIL pour le matériau d'essai « eau résiduaire ». Ce fort taux est dû essentiellement aux critères d'acceptation définis dans chaque laboratoire. En général, les laboratoires corrigent les résultats du rendement seulement si le rendement obtenu est $< 60\%$. Cette pratique dérive des méthodes officielles qui demandent pour la plupart de vérifier que le rendement d'extraction est compris dans un intervalle allant de 60% à 120 %, mais ne préconisent ni l'utilisation de la valeur obtenue en tant que facteur correctif, ni la conduite à tenir dans le cas où le rendement d'extraction se trouve en dehors de la fourchette spécifiée. **Un respect strict des prescriptions normatives peut déjà induire une variabilité pouvant aller jusqu'à 100 % sur le résultat final.**

Les réponses obtenues montrent que les laboratoires fixent eux-mêmes leurs propres critères d'acceptabilité quelle que soit la famille étudiée. Les plages définies dans leur assurance qualité ne sont pas précisées. L'utilisation faite de la valeur constatée du rendement d'extraction dans l'expression des résultats est variable également selon la politique qualité mise en place au sein de chaque laboratoire. Certains laboratoires fournissent les résultats d'analyses à leur client sans correction de la valeur de rendement d'extraction et celle-ci n'est pas transmise au client, d'autres fournissent les résultats d'analyses à leur client en prenant en compte le rendement d'extraction ou en indiquant la valeur du rendement d'extraction obtenu lors de l'analyse de l'échantillon etc. La comparabilité des données peut s'en trouver diminuée.

→ **Amélioration des pratiques n°7** : A terme, il est indispensable que l'ensemble des laboratoires maîtrise le rendement du processus analytique :

- soit en utilisant **systématiquement un étalon interne représentatif**, molécule radio marquée de préférence ;
- soit en **l'étudiant lors de la caractérisation initiale** puis en établissant **un suivi régulier** ;
- sur des **matrices** dont la **pertinence** puisse être **justifiée** par rapport à l'échantillon étudié.

Dans ce dernier cas, il serait souhaitable que l'utilisation faite de la valeur constatée du rendement d'extraction dans l'expression des résultats soit plus précisément prescrite, par l'intermédiaire de textes réglementaires ou normatifs.

Dans le cas des EIL, il serait souhaitable de **fournir la valeur du rendement** d'extraction. Le rendement d'extraction **sera alors réalisé sur la matrice fournie ou définie par l'organisateur de l'EIL**.

3.2.2.2 ETALONNAGE RÉALISÉ À PARTIR DE GAMMES EXTRAITES

Il s'agit d'un étalonnage réalisé dans une matrice dopée avec les substances à étudier subissant l'ensemble du processus analytique. Ici, le rendement d'extraction est directement intégré dans l'expression du résultat final.

▪ Informations liées à la gamme extraite

Les informations demandées aux laboratoires consistent à savoir :

- si la gamme extraite est réalisée dans une matrice réputée proche de l'échantillon à analyser ;
- si un ou plusieurs étalons internes sont couramment utilisés afin de maîtriser l'ensemble du processus.

Le Tableau 3 présente les résultats de l'enquête réalisée sur l'étalonnage à partir de gammes extraites.

Tableau 3 : Matrice et étalons internes mis en œuvre lors du mode d'étalonnage en gamme extraite – Résultat en %

Familie	Matrice semblable à l'échantillon		Ajout d'un ou plusieurs étalons internes		Nombre d'étalons internes			
	oui	non	oui	non	1	2	3	4
COHV	27.3	72.7	54.5	45.5	20	0	60	20
HAP	33.3	66.7	33.3	66.7	0	50	50	0
Chlorophénols	66.7	33.3	66.7	22.2	44.4	33.3	22.2	0
Pesticides	75	25	66.7	33.3	25	50	25	0

Les matrices utilisées par les laboratoires sont essentiellement : l'eau ultra pure, additionnée ou non d'un sel (pour les COHV), eau minérale, eau brute, « eau de référence exempte de COHV ». Ces matrices peuvent être proches de certains échantillons à analyser comme les échantillons d'eau potable, d'eaux naturelles. En revanche, ces matrices sont loin d'être semblables à un échantillon chargé en matières en suspension.

Le nombre d'étalons internes varie selon les familles étudiées et la méthode analytique mise en œuvre. Plus les techniques sont complexes, plus le nombre d'étalons internes est important [cas des pesticides] et tend vers 3 [cas des COHV]. Par contre, la majorité des laboratoires (44,4%) n'utilisent qu'un seul étalon interne pour les chlorophénols. Les chlorophénols sont des molécules de polarité, d'encombrement stérique et de caractéristiques physico chimiques voisines, donc ayant vis-à-vis de l'extraction / la séparation le même comportement. C'est en revanche assez réconfortant de savoir que les laboratoires mettent plusieurs étalons internes en « head space » pour l'analyse des COHV, où sur la même analyse, on analyse des composés aromatiques, des composés chlorés et autres qui possèdent des comportements totalement différents.

→ Ce mode d'étalonnage n'appelle à aucune préconisation directe. Ce qui prouve que le mode d'étalonnage « gamme extraite » semble plus adapté que le mode d'étalonnage « gamme directe ».

3.2.3 INCIDENCE DES CRITÈRES DE QUALITÉ SUR LA QUALITÉ DE LA MESURE

Quatre critères de qualité de l'analyse ont été abordés dans ce questionnaire :

- le blanc d'analyse ;
- le rendement d'extraction (abordé au paragraphe 3.2.2) ;
- la fonction d'étalonnage ;
- les points de contrôle.

Ils correspondent aux exigences imposées par les normes ou le guide de contrôle qualité analytique pour l'analyse de l'eau [XP ENV ISO 13530]. Si l'ensemble de ces critères est acceptable, le laboratoire validera les résultats obtenus pour les échantillons traités sous ces conditions. Ces contrôles consistent à maîtriser le système analytique et à surveiller son fonctionnement en routine. Ceci permet de détecter d'éventuelles erreurs au fur et à mesure que les résultats sont obtenus et de démontrer l'exactitude des données.

Les réponses effectuées par les laboratoires au cours de cette enquête vont permettre de connaître les pratiques, le contrôle qualité intra-laboratoire et les exigences du système qualité mis en œuvre au sein des laboratoires en vue d'accepter ou non les résultats analytiques.

3.2.3.1 CRITERE N°1 : LE BLANC D'ANALYSE

L'un des premiers critères permettant de valider des résultats d'analyse consiste à vérifier l'absence de contamination par le processus analytique au travers du blanc d'analyse. Le blanc d'analyse est généralement un échantillon semblable à l'échantillon à analyser exempt de la substance à analyser. L'analyse du blanc est réalisée dans les mêmes conditions que l'échantillon [englobe toutes les étapes du processus analytique]. Cette analyse permet d'identifier les sources d'erreurs suivantes : contamination des réactifs, des flacons et du système de mesure et défauts instrumentaux.

Le guide XP ENV ISO 13530 préconise d'analyser une solution de blanc au début et à la fin de chaque série d'échantillon. Les normes spécifiques aux substances préconisent un contrôle du blanc pour chaque série d'échantillon.

La majorité (52,6 % à 55,6% selon la famille) des laboratoires mettent en œuvre un blanc réalisé sur eau propre n'ayant pas transité sur le lieu de prélèvement et prenant en compte tout le processus analytique. Les autres réalisent un blanc analytique uniquement à partir des réactifs (16,6 % à 36,8 % selon la famille), en l'absence de matrice. Dans ce cas, le blanc ne prend en compte que la qualité des réactifs et les écarts liés à l'appareillage analytique : toute l'étape d'extraction n'est pas contrôlée. Si un biais existe en amont de la quantification, il ne sera pas mis en évidence.

Les critères d'acceptation sur les blancs d'analyse sont dans plus de 80% des cas des valeurs limites fixées par les laboratoires eux-mêmes ou par les normes (5,6% à 15% selon la famille). Les valeurs fixées par les laboratoires eux-mêmes doivent être *a minima* aussi contraignantes que les prescriptions normatives. Peu d'informations sont fournies sur ce point lors de la restitution du questionnaire. Les seules réponses au critère d'acceptabilité de la valeur du blanc sont : blanc inférieur à la limite de détection ou blanc inférieur à la limite de quantification.

Les actions mises en œuvre au sein des laboratoires en cas d'écart sur le blanc d'analyse sont par ordre de priorité :

1. le blanc d'analyse est ré-analysé (42 % à 60% selon la famille)
2. le blanc d'analyse est re-préparé puis ré-analysé (19 % et 42,1% selon la famille)
3. les résultats sont corrigés de la valeur du blanc d'analyse (10,5 % à 15% selon la famille)
4. les résultats ne sont pas corrigés de la valeur du blanc et la valeur du blanc n'est pas fournie au client (5%). Toutefois, le laboratoire stipule que si la valeur du blanc est trop élevée, l'analyse est refaite.

→**Amélioration des pratiques n°8** : A terme, il serait préférable que l'ensemble des laboratoires réalise un **blanc d'analyse sur une matrice représentative** (eau proche de l'échantillon à analyser) n'ayant pas transité sur le lieu de prélèvement afin de prendre en compte la pureté des réactifs et des solvants, la contamination des récipients de réaction, et les dysfonctionnements instrumentaux (extracteur, évaporateur et détecteur).

Dans le cas des EIL, il serait souhaitable de **joindre aux matériaux d'essai un blanc proche des matériaux d'essai** exempt de substances **ou de définir le type de blanc à utiliser** pour valider les essais.

3.2.3.2 CRITÈRE N°2 : FONCTION D'ÉTALONNAGE

La procédure d'étalonnage est nécessaire afin de convertir, les réponses analytiques obtenues pour les échantillons, en concentrations des espèces à analyser. Il convient que la procédure analytique utilisée pour l'étalonnage soit identique à celle utilisée pour les échantillons réels et que la procédure d'étalonnage prescrive précisément la solution étalon, le nombre de concentrations, le nombre de répétitions.

Les normes en vigueur préconisent d'établir la fonction d'étalonnage pour chaque substance recherchée à partir **d'au moins cinq concentrations différentes**. Les normes les plus récentes [depuis 1999] autorisent un étalonnage en deux temps :

- l'étalonnage initial qui consiste à établir la fonction à partir d'au moins cinq concentrations différentes et ;
- la notion « réétalonnage de routine » qui consiste à vérifier la validité minimale de l'étalonnage initial en procédant à l'ajustement de la fonction d'étalonnage par un **étalonnage en 2 points [20% et 80% du maximum du domaine de travail]**.

Pour pouvoir réaliser uniquement un réétalonnage de routine, il est essentiel de travailler dans la gamme établie préalablement. Toutefois, l'analyse d'échantillons inhabituels doit induire un contrôle de la bonne adaptation du domaine de travail aux concentrations spécifiques rencontrées à cette occasion.

Dans le cas des échantillons EIL préparés par l'INERIS, il est bon de rappeler que :

- la majorité des substances ne sont pas contrôlées réglementairement et rarement demandées par les essais d'aptitude classiques ;

- la matrice utilisée est relativement chargée [eau résiduaire pouvant contenir jusqu'à 250 mg/l de MES].

Ces échantillons sont éloignés des échantillons de routine. La fonction d'étalonnage devrait être vérifiée.

Les résultats de l'enquête pour ce critère figurent dans le Tableau 4. La forte majorité des laboratoires réalisent une gamme d'étalonnage avec au minimum 5 points.

La gamme d'étalonnage est injectée le jour de l'analyse (pour 47,4 à 70% des laboratoires). Il est intéressant d'observer que les 5% à 10% des laboratoires, qui utilisent une gamme gardée en mémoire dans leur logiciel sans vérification lors de la série d'analyses, sont ceux dont les résultats d'EIL sont douteux.

La totalité des laboratoires incluent la limite de quantification parmi les points de la gamme d'étalonnage. Ce point correspond soit au premier point de la gamme [73,7% à 94,7%] ou soit au second point de la gamme [5,2% à 10%]. Les laboratoires incluant la LQ en second point de la gamme ne stipulent pas à quoi correspond le premier point de gamme. On est donc fondé à se demander s'ils quantifient en dessous de leur LQ.

Tableau 4 : Informations liées à la gamme d'étalonnage – Résultats en %

Famille	Gamme étalonnage				Gamme injectée le jour de l'analyse	Gamme en mémoire vérifiée	Gamme en mémoire non vérifiée
	3 points	4 points	5 points	plus de 5 points			
COHV	0	0	83.3	16.7	52.6	36.8	10.5
HAP	0	5.6	77.8	16.7	47.4	47.4	5.3
Chlorophénols	10.5	21.1	57.9	10.5	70	30	0
Pesticides	0	0	76.2	23.8	57.1	42.8	0

→ **Amélioration des pratiques n°9** : A terme il serait préférable que l'ensemble des laboratoires réalise :

- une **gamme d'étalonnage comprenant au minimum 5 points** [comprenant la LQ] ;
- que cette **gamme d'étalonnage soit vérifiée le jour de l'analyse**.

3.2.3.3 CRITÈRE N° 3 : LES POINTS DE CONTRÔLE

Les points de contrôle consistent à vérifier la justesse des résultats fournis par le processus analytique en situation. Ces points peuvent être obtenus par l'analyse d'échantillons synthétiques ou de matériaux de référence.

Le guide XP ENV ISO 13530 indique qu'il est préférable d'utiliser pour le point de contrôle des matériaux de référence certifiés (si des matériaux convenables sont disponibles dans le commerce et s'ils ne sont pas trop onéreux) en même temps que les échantillons afin de vérifier la justesse.

Plusieurs types de points de contrôle peuvent être utilisés pour vérifier la justesse des résultats. Le choix de ceux-ci dépend essentiellement de la demande du donneur d'ordre et du type d'étude à réaliser. S'il s'agit de contrôler une teneur par rapport à une valeur seuil réglementaire, le meilleur point de contrôle est un matériau dont la teneur correspond à la limite de la réglementation. En revanche, s'il s'agit de repérer une contamination du milieu aquatique, le choix du point de contrôle pour chaque substance sera plutôt la limite de quantification.

La **limite de quantification** (LQ) correspond à la valeur la plus basse pour laquelle, il est possible de quantifier une substance avec une incertitude acceptable. Ce critère est donc déterminant pour l'analyse et doit être régulièrement contrôlé au sein des laboratoires.

Les résultats de l'enquête sont regroupés dans l'**Annexe 3** (paragraphe 3.4). Les pratiques observées dans les laboratoires sont les suivantes :

- le niveau de concentration du point de contrôle correspond **rarement au niveau de concentration de la LQ** (25%) ou **au niveau de concentration de l'échantillon testé** (25%).
- le **point de contrôle** le plus testé correspond au niveau de concentration **du milieu de la gamme d'étalonnage**. Plus 50% des laboratoires réalisent **au minimum un point de contrôle** en milieu de gamme [HAP, Chlorophénols, Pesticides].
- pour la famille COHV, les laboratoires multiplient les points de contrôle [2 points dans 52,6% des laboratoires]

→ Amélioration des pratiques n°10 : A terme il serait préférable que l'ensemble des laboratoires réalise :

- a minima **2 points de contrôle à 2 niveaux de concentration différents**.

Les niveaux de concentration à étudier sont préférentiellement **la LQ ou le niveau réglementaire** [en début et en fin de chaque série d'analyse] et **un milieu de gamme** tous les 10 échantillons.

Dans le cas des EIL, il sera demandé à chaque laboratoire **de réaliser un point de contrôle** afin de vérifier la justesse de ses résultats. **Ce point de contrôle sera défini par l'INERIS** (niveau de concentration testé).

4. LES AXES D'AMÉLIORATIONS

L'exploitation de l'enquête a permis de recenser un nombre certain de biais ou sources d'erreurs pouvant avoir une incidence plus ou moins importante sur la qualité de la mesure. Elle a permis de classer les sources d'erreurs en deux rubriques distinctes :

- les sources d'erreurs correspondant à des opérations non prescrites dans les méthodes officielles mais pour lesquelles l'INERIS produira une instruction complémentaire auprès des participants pour les futurs EIL ;
- les sources d'erreurs liées spécifiquement à un non-respect des prescriptions des méthodes officielles ou à des mises en œuvre étonnantes de la part des participants.

Ceci se traduit par la préconisation de deux types d'améliorations :

- les améliorations demandées spécifiquement par l'INERIS pour les futurs EIL. Ces améliorations ne sont pas prescrites dans les méthodes officielles. Elles seront demandées en complément aux laboratoires participant aux EIL afin de réduire la dispersion des données observée actuellement ;
- les améliorations spécifiques à chaque laboratoire. Ces améliorations sont du ressort des participants. Elles portent sur le respect des méthodes officielles et sur un auto-examen critique des pratiques de chacun. Chacun devra vérifier qu'il applique correctement la méthode mise en œuvre.

Au travers des remarques liées à l'absence d'offre française sur les polluants émergents, l'enquête a également permis de souligner le peu d'aptitude de certains laboratoires à identifier les fournisseurs étrangers d'EIL ainsi qu'à organiser une veille sur l'évolution de leur offre. En effet, les deux principaux organisateurs français, AGLAE et BIPEA sont connus de tous les laboratoires, sans doute au travers de leur référencement dans l'arrêté du 12 novembre 1998⁷, mais leur offre est en retard sur la demande en terme de polluants émergents. A contrario, l'offre existe auprès de fournisseurs étrangers plus proches du domaine de l'expertise que de l'analyse réglementaire.

⁷ Arrêté du 12 novembre 1998 portant modalités d'agrément des laboratoires pour certains types d'analyses des eaux ou des sédiments.

4.1 AMÉLIORATIONS DEMANDÉES PAR INERIS POUR LES FUTURS EIL

Face à la mise en évidence des sources de biais, et en vue de réduire la dispersion aux essais inter-laboratoires INERIS, les améliorations suivantes sont proposées. Ces améliorations feront l'objet d'une incitation forte lors des prochains EIL (Tableau 5).

Tableau 5 : Améliorations demandées par INERIS pour les futurs EIL

Source de biais	Phase	Constat	Améliorations demandées par INERIS pour les futurs EIL (prescription absente dans les méthodes officielles)
Biais n° 1	Préparation de l'échantillon dès sa sortie de leur enceinte réfrigérée	Quelle que soit la famille testée : Absence de remise à température ambiante et d'homogénéisation des échantillons avant analyse → sous estimation du résultat au final (adsorption sur matières en suspension ou sur les parois des flacons)	Mise à température des échantillons à la sortie des enceintes réfrigérées suivie d'une homogénéisation .
Biais n° 2	Critère Qualité Le blanc d'analyse	Blanc réalisé uniquement à partir des réactifs et des solvants (absence de matrice) → Ce type de blanc ne prend en compte que la qualité des réactifs et les écarts liés à l'appareillage analytique : toute l'étape d'extraction n'est pas contrôlée. Si biais existe en amont de la quantification, il ne sera pas mis en évidence	Il sera joint aux matériaux d'essai un blanc proche des matériaux d'essai exempt de substances ou le type de blanc à utiliser sera défini par l'organisateur de l'EIL. Restitution de la valeur du blanc.
Biais n° 3	Critère Rendement d'extraction	Absence d'information liée au rendement d'extraction (critère d'acceptabilité du rendement d'extraction défini par les laboratoires eux-mêmes mais aucune indication sur les plages définies dans leur assurance qualité). Hétérogénéité lors de la restitution des résultats ; certains laboratoires fournissent les résultats d'analyses à leur client en prenant en compte le rendement d'extraction, d'autres non sans toutefois le préciser.	Il sera demandé aux participants de fournir la valeur du rendement d'extraction. Le rendement d'extraction sera réalisé sur une matrice fournie ou définie par l'organisateur de l'EIL.
Biais n° 4	Critère Points de contrôle	Absence de point de contrôle → impossibilité de vérifier la justesse des résultats. Meilleure définition des points de contrôle à sélectionner afin de vérifier la justesse des résultats.	Il sera demandé de réaliser un point de contrôle au niveau de la concentration de l'échantillon testé ou à un niveau défini par INERIS.

4.2 AMÉLIORATIONS À ENGAGER PAR LES LABORATOIRES – RESPECT DES NORMES

Les sources d'erreurs liées spécifiquement à un non-respect des normes sont regroupées dans le Tableau 6. Ces sources d'erreurs ne concernent en général que quelques laboratoires qui, de plus, ont rencontré des difficultés sur la justesse ou la répétabilité au cours des EIL. Des efforts importants sont à engager dans ces laboratoires.

Tableau 6 : Améliorations à engager par les laboratoires eux-mêmes

Source de biais	Phase	Constat	Améliorations à engager par les laboratoires Respect des normes Bon sens analytique
Biais n° 1	Prétraitement de l'échantillon avant analyse	<p>Non prise en compte des spécificités des normes :</p> <p>COHV : transvasement, homogénéisation et/ou transfert de l'échantillon dans un autre flacon → risque non négligeable de perdre des COHV (forte volatilité)</p> <p>Chlorophénols : absence de traitement acido-basique lors de l'analyse d'échantillons chargés pour les laboratoires travaillant en GC/ECD → les interférents présents dans la matrice chargée non purifiée pourra perturber la détection</p> <p>Pesticides : absence de vérification et d'ajustement du pH → les rendements sont variables en pesticides selon le pH de l'eau</p>	<p>Prise en compte des spécificités des normes</p> <p>COHV : Eviter les manipulations de l'échantillon avant analyse (transvasement, aliquotage)</p> <p>Chlorophénols : Impératif que les laboratoires travaillant en GC/ECD réalisent le traitement acido-basique lors de l'analyse d'échantillons chargés</p> <p>Pesticides : Vérifier et ajuster le pH des échantillons afin de se positionner dans la même plage de pH que les solutions étalons</p>
Biais n° 2	Solution Etalon	<p><u>Vérification de l'exactitude des solutions étalons :</u> utilisation d'une carte de contrôle pour vérifier l'exactitude ne permettra pas de mettre en évidence l'existence d'un biais.</p> <p><u>Vérification de la durée de conservation des solutions étalons :</u> les certificats d'analyse ou les prescriptions normatives présentent des données sur la conservation obtenues ou observées au moment de la rédaction de la norme ou de la mise sur le marché des produits. Ces informations ne peuvent être qualifiées d'exhaustives et infaillibles.</p>	<p>Exactitude : privilégier la comparaison croisée avec une solution étalon indépendante ou des matériaux de référence certifiés.</p> <p>Durée de conservation : réalisation d'études internes de suivi de stabilité.</p>
Biais n° 3	Mode d'étalonnage – gamme directe	<p>Absence d'étude de rendement d'extraction ou étude réalisée uniquement lors de la caractérisation initiale de la méthode => utilisation d'un rendement non actualisé.</p> <p>Quelle que soit la famille présentée.</p>	<p>Réactualisation régulière du rendement sur une matrice dont la pertinence puisse être justifiée par rapport à l'échantillon étudié. Consolidation sous forme de carte de contrôle.</p>
Biais n° 4	Critère Qualité Le blanc d'analyse	<p>Blanc réalisé uniquement à partir des réactifs et des solvants (absence de matrice)</p> <p>→ Ce type de blanc ne prend en compte que la qualité des réactifs et les écarts liés à l'appareillage analytique : toute l'étape d'extraction n'est pas contrôlée. Si biais existe en amont de la quantification, il ne sera pas mis en évidence.</p>	<p>Réalisation d'un blanc d'analyse à partir d'une matrice représentative n'ayant pas transité sur le lieu de prélèvement afin de prendre en compte la pureté des réactifs et des solvants, la contamination des récipients de réaction, et les dysfonctionnements instrumentaux.</p>

Source de biais	Phase	Constat	Améliorations à engager par les laboratoires Respect des normes Bon sens analytique
Biais n° 5	Critère Rendement d'extraction	Absence d'information liée au rendement d'extraction (critère d'acceptabilité du rendement d'extraction défini par les laboratoires eux-mêmes mais aucune indication sur les plages définies dans leur assurance qualité). Hétérogénéité lors de la restitution des résultats certains laboratoires fournissent les résultats d'analyses à leur client en prenant en compte le rendement d'extraction, d'autres non sans toutefois le préciser.	Homogénéisation des pratiques : il serait souhaitable que l'utilisation faite de la valeur constatée du rendement d'extraction dans l'expression des résultats soit plus précisément prescrite, par l'intermédiaire de textes réglementaires ou normatifs.
Biais n° 6	Critère Fonction d'étalonnage	Dans le cas des EIL INERIS (substances testées non contrôlées réglementairement et/ou rarement demandées par les EIL classiques et matrices mises en œuvre relativement chargée), les matériaux d'essais sont loin d'être des échantillons de routine. Faible nombre de solutions étalons lors de la préparation de la gamme d'étalonnage (3 étalons). Utilisation d'une gamme d'étalonnage mémorisée dans le logiciel de l'appareil sans contrôle.	Réaliser une gamme d'étalonnage comprenant au minimum 5 points [dont la LQ] . Que cette gamme d'étalonnage soit vérifiée le jour de l'analyse.
Biais n° 7	Critère Points de contrôle	Absence de point de contrôle → impossibilité de vérifier la justesse des résultats. Meilleure définition des points de contrôle à sélectionner afin de vérifier la justesse des résultats.	Réaliser a minima 2 points de contrôle à 2 niveaux de concentration différents. Les niveaux de concentration à étudier sont préférentiellement la LQ ou le niveau réglementaire [en début et en fin de chaque série d'analyse] et un milieu de gamme tous les 10 échantillons.

5. CONCLUSION

L'enquête menée en 2005, par l'INERIS, auprès des 43 laboratoires ayant participé aux essais inter-laboratoires organisés en 2003 & 2004 s'est terminée en novembre 2005. 22 laboratoires (soit environ 50 %) y ont répondu.

L'objectif de cette enquête était de :

- recenser les pratiques en terme de contrôle qualité mis en place dans chaque laboratoire ;
- identifier les sources d'erreurs pouvant avoir une incidence sur la qualité de la mesure, pouvant expliquer la dispersion observée dans les valeurs rendues sur les EIL 2003 & 2004 et pour lesquelles aucune connaissance n'est possible à partir des données issues d'un EIL ;
- proposer des axes d'amélioration pour les futurs EIL INERIS en vue d'améliorer la comparabilité des données.

La méthodologie mise en œuvre pour faire ressortir des axes d'amélioration s'est appuyée sur les réponses issues du questionnaire et sur les problèmes de performance observés dans les laboratoires. Un examen des pratiques a été réalisé entre les laboratoires ayant rencontrés des difficultés de performance et ceux ayant remis des résultats satisfaisants.

5.1 AMÉLIORATIONS À L'INITIATIVE DES LABORATOIRES

Les réponses fournies par les laboratoires ont mis en avant l'utilité d'essais interlaboratoires sur des substances non testées par des EIL classiques. Ces essais ont révélé des aspects techniques qui à ce jour, étaient négligés par les laboratoires (problématique MES) ou méconnus (famille chlorophénols).

Ils ont également permis aux laboratoires de mettre en évidence des difficultés analytiques jusqu'alors insoupçonnées (substances non testées par ailleurs). Les difficultés rencontrées et les actions mises en œuvre au sein des laboratoires sont présentées en **Annexe 4**.

C'est principalement sur la famille des Chlorophénols que les difficultés ont été observées. Les difficultés ont porté essentiellement sur un manque de maîtrise de l'étape de dérivation (plus ou moins complexe selon la matrice étudiée), sur le choix des étalons internes et l'importance d'en utiliser plusieurs dépendant du degré de substitution des chlorophénols. Les laboratoires ont du engager des essais complémentaires et des actions correctives afin d'optimiser la méthode mise en œuvre. Ces difficultés sont liées essentiellement au fait qu'aucun autre organisateur d'EIL ne présentait ce type de famille à ce jour. Les laboratoires ont déclaré que les essais sur la famille Chlorophénols étaient utiles et très enrichissants.

Les essais EIL ont permis de mettre en évidence la nécessité d'optimiser l'étape extraction et l'étape de concentration de la méthode pour l'acénaphthène et l'antracène [phase critique pour les HAP légers], pour l'alachlore (pesticides non testés par EIL classiques) et de mettre en œuvre pour certains COHV (hexachlorobutadiène, hexachloroéthane) une méthode spécifique plus appropriée.

5.2 AMÉLIORATIONS PROPOSÉES PAR L'INERIS

L'exploitation de l'enquête a permis de dégager des axes d'amélioration. Le Tableau 7 présente l'ensemble des axes d'amélioration qui seront demandés par INERIS en vue des futurs EIL et les axes d'améliorations à engager rapidement par les laboratoires en vue de respecter les normes officielles et le bon sens analytique, quel que soit le commanditaire de l'analyse.

Au travers des remarques liées à l'absence d'offre française sur les polluants émergents, l'enquête a également permis de souligner le peu d'aptitude de certains laboratoires à identifier les fournisseurs étrangers d'EIL ainsi qu'à organiser une veille sur l'évolution de leur offre.

L'INERIS propose donc, au travers des différentes structures de réflexion qu'il anime ou auxquelles il participe (commissions de normalisation, groupes de travail liés au 3RSDE), et en utilisant leurs sites d'information, de relayer l'offre en EIL de teneur plus adaptée à l'expertise environnementale..

Tableau 7 : Synthèse des améliorations à engager suite à l'exploitation du questionnaire

Source de biais	Phase	Constat	Améliorations demandées par INERIS pour les futurs EIL (prescription absente dans les méthodes officielles)	Améliorations à engager par les laboratoires Respect des normes Bon sens analytique
Biais n° 1	Préparation de l'échantillon dès sa sortie de leur enceinte réfrigérée	Quelle que soit la famille testée Absence de remise à température ambiante et d'homogénéisation des échantillons avant analyse → sous estimation du résultat au final (adsorption sur matières en suspension ou sur les parois des flacons)	Mise à température des échantillons à la sortie des enceintes réfrigérées suivie d'une homogénéisation	
Biais n° 2	Prétraitement de l'échantillon avant analyse	Non prise en compte des spécificités des normes COHV : transvasement, homogénéisation et/ou transfert de l'échantillon dans un autre flacon → risque non négligeable de perdre des COHV (forte volatilité) Chlorophénols : absence de traitement acido-basique lors de l'analyse d'échantillons chargés pour les laboratoires travaillant en GC/ECD → les interférents présents dans la matrice chargée non purifiée pourra perturber la détection Pesticides : absence de vérification et d'ajustement du pH → les rendements sont variables en pesticides selon le pH de l'eau		Prise en compte des spécificités des normes COHV : Eviter les manipulations de l'échantillon avant analyse (transvasement, aliquotage) Chlorophénols : Impératif que les laboratoires travaillant en GC/ECD réalisent un traitement acido-basique lors de l'analyse d'échantillons chargés Pesticides : Vérifier et ajuster le pH des échantillons afin de se positionner dans la même plage de pH que les solutions étalons
Biais n° 3	Solution Etalon	<u>Vérification de l'exactitude des solutions étalons</u> : utilisation d'une carte de contrôle pour vérifier l'exactitude ne permettra pas de mettre en évidence l'existence d'un biais <u>Vérification de la durée de conservation des solutions étalons</u> : les certificats d'analyse ou les prescriptions normatives présentent des données sur la conservation obtenues ou observées au moment de la rédaction de la norme ou de la mise sur le marché des produits. Ces informations ne peuvent être qualifiées d'exhaustives et infaillibles		Exactitude : privilégier la comparaison croisée avec une solution étalon indépendante ou de matériaux de références certifiés Durée de conservation : réalisation d'études internes de suivi de stabilité
Biais n° 4	Mode d'étalonnage – gamme directe	Absence d'étude de rendement d'extraction ou étude réalisée uniquement lors de la caractérisation initiale de la méthode => utilisation d'un rendement non actualisé Quelle que soit la famille présentée		Réactualisation régulière du rendement sur une matrice dont la pertinence puisse être justifiée par rapport à l'échantillon étudié. Consolidation sous forme de carte de contrôle

Source de biais	Phase	Constat	Améliorations demandées par INERIS pour les futurs EIL (prescription absente dans les méthodes officielles)	Améliorations à engager par les laboratoires Respect des normes Bon sens analytique
Biais n° 5	Critère Qualité blanc d'analyse Le	Blanc réalisé uniquement à partir des réactifs et des solvants (absence de matrice) → Ce type de blanc ne prend en compte que la qualité des réactifs et les écarts liés à l'appareillage analytique : toute l'étape d'extraction n'est pas contrôlée. Si biais existe en amont de la quantification, il ne sera pas mis en évidence	Il sera joint aux matériaux d'essai un blanc proche des matériaux d'essai exempt de substances ou le type de blanc à utiliser sera défini par l'organisateur de l'EIL. Restitution de la valeur du blanc d'analyse	Réalisation d'un blanc d'analyse à partir d'une matrice représentative n'ayant pas transité sur le lieu de prélèvement afin de prendre en compte la pureté des réactifs et des solvants, la contamination des récipients de réaction, et dysfonctionnements instrumentaux.
Biais n° 6	Critère Rendement d'extraction	Absence d'information liée au rendement d'extraction (critère d'acceptabilité du rendement d'extraction défini par les laboratoires eux-mêmes mais aucune indication sur les plages définies dans leur assurance qualité) Hétérogénéité lors de la restitution des résultats certains laboratoires fournissent les résultats d'analyses à leur client en prenant en compte le rendement d'extraction, d'autres non sans toutefois le préciser.	Il sera demandé aux participants de fournir la valeur du rendement d'extraction. Le rendement d'extraction sera réalisé sur une matrice fournie ou définie par l'organisateur de l'EIL	Homogénéisation des pratiques : il serait souhaitable que l'utilisation faite de la valeur constatée du rendement d'extraction dans l'expression des résultats soit plus précisément prescrite, par l'intermédiaire de textes réglementaires ou normatifs.
Biais n° 7	Critère Fonction d'étalonnage	Dans le cas des EIL INERIS (substances testées non contrôlées réglementairement et/ou rarement demandées par les EIL classiques et matrices mises en œuvre relativement chargée), les matériaux d'essais sont loin d'être des échantillons de routine. Faible nombre de solutions étalons lors de la préparation de la gamme d'étalonnage (3 étalons) Utilisation d'une gamme d'étalonnage mémorisée dans le logiciel de l'appareil sans contrôle		Réaliser une gamme d'étalonnage comprenant au minimum 5 points [dont la LQ]. Que cette gamme d'étalonnage soit vérifiée le jour de l'analyse
Biais n° 8	Critère Points de contrôle de	Absence de point de contrôle → impossibilité de vérifier la justesse des résultats. Meilleure définition des points de contrôle à sélectionner afin de vérifier la justesse des résultats	Il sera demandé de réaliser un point de contrôle au niveau de la concentration de l'échantillon testé	Réaliser a minima 2 points de contrôle à 2 niveaux de concentration différents. Les niveaux de concentration à étudier sont préférentiellement la LQ ou le niveau réglementaire [en début et en fin de chaque série d'analyse] et un milieu de gamme tous les 10 échantillons.

5.3 EVOLUTION DES EIL INERIS

Certains laboratoires signalent que les matériaux d'essais INERIS semblent plus proches de la réalité que ceux utilisés lors des EIL classiques. D'autres souhaiteraient que nous orientions les EIL vers des familles de substances rarement testées comme les phtalates, les chloroalcanes, les diphényléthers bromés et plus généralement les substances émergentes.

L'ensemble des remarques nous encourage à poursuivre avec les options initialement choisies, matrice représentative et substances non testées par EIL classiques, en y ajoutant la diffusion d'information sur l'offre européenne en EIL.

6. LISTE DES ANNEXES

Annexe 1	: Questionnaire.....	1
Annexe 2	: Les différents points abordés dans le questionnaire.....	.10
Annexe 3	: Exploitation des données recueillies12
Annexe 4	: Performance des laboratoires aux EIL.....	.33
Annexe 5	: Liste des substances présentées dans le cadres des EIL INERIS 2003 et 200439
Annexe 6	: Nature des matériaux d’essais envoyés par INERIS.....	.40

Annexe 1

Questionnaire

Annexe 2

**Les différents points abordés
dans le questionnaire**

Les différents points abordés dans le questionnaire sont les suivants :

- La réception et la préparation des échantillons.
- La préparation des solutions étalons.
- Les critères de qualité de l'analyse.
- La performance des laboratoires aux essais.

1 Réception et préparation des échantillons

Il traite de deux points essentiels :

- La réception des échantillons :

L'objectif est de connaître le système qualité mis en place, les critères d'acceptation d'un échantillon et les actions engagées par le laboratoire en cas de non-conformité de celui-ci. Il permet également de savoir s'il y a eu des écarts entre les critères qualité du laboratoire et les échantillons d'eau naturelle et d'eau résiduaire réceptionnés lors des essais inter-laboratoires INERIS.

- Le prétraitement des échantillons :

Ce point permet de connaître les opérations effectuées sur l'échantillon dès la sortie de l'enceinte réfrigérée du laboratoire, et de savoir quels types de pré-traitements sont réalisés avant analyse, en fonction des substances à analyser et des matrices testées.

2 Préparation des solutions étalons

Il regroupe les renseignements concernant le déroulement d'une analyse [depuis l'achat des solutions étalons jusqu'à l'étalonnage du système analytique (détecteur)]. Cet onglet est divisé en deux parties.

La première partie concerne les pratiques des laboratoires lors de la préparation des différentes solutions étalons [origine, degré d'indépendance, critère de vérification de la validité de la concentration et date limite d'utilisation des solutions], tandis que la seconde partie concerne le mode d'étalonnage pratiqué dans les laboratoires français [gamme directes ou gammes extraites].

3 Critères de qualité de l'analyse

Cet onglet permet d'identifier les exigences du système qualité mises en place au sein des laboratoires afin de valider les résultats analytiques. Quatre critères de qualité de l'analyse ont été proposés dans le questionnaire :

Critère n° 1 : Réalisation d'un blanc d'analyse (blanc réalisé ou non, type de matrice utilisée, procédure mise en œuvre, critère d'acceptabilité etc...)

Critère n°2 : Vérification du rendement d'extraction (quels sont les critères d'acceptabilité du rendement, prise en compte du rendement dans l'expression des résultats EIL)

Critère n°3 : Fonction d'étalonnage (Nombre de points de la courbe, gamme utilisée, dérive de l'appareillage).

Critère n°4 : Points de contrôle : la Limite de quantification (LQ est-elle un point de la gamme d'étalonnage? Fait-elle partie des points de contrôle?) et autres étalons de contrôle utilisés (combien de niveaux de concentration sont testés, quels sont les critères d'acceptabilité du point de contrôle, quelles actions sont mises en œuvre en cas de non-conformité?).

4 Performance des essais 2003 & 2004

Le dernier onglet identifie les difficultés rencontrées lors des essais 2003 & 2004. Ce bilan porte sur deux critères, la justesse (évaluée ici au travers du Z-score) et la répétabilité.

Chaque laboratoire est invité à énumérer les problèmes de justesse, de répétabilité rencontrés pour les différentes familles dans les solutions testées (solution synthétique, eau d'alimentation et eau résiduaire) et à présenter les différentes actions mises en œuvre au sein de son laboratoire pour résoudre les problèmes identifiés.

En conclusion, les laboratoires peuvent préciser si ces essais ont permis de mettre en évidence des difficultés insoupçonnées sur des substances non testées par les essais inter-laboratoires classiques.

Annexe 3

Exploitation des données recueillies

Cette annexe présente les réponses des 22 laboratoires. Le traitement des réponses est basé selon les items présentés à l'**Annexe 2**. Pour chaque réponse, un avis d'expert est fourni. Cet avis consiste à proposer des mesures d'amélioration lorsqu'elles semblent nécessaires ou à indiquer le bon respect des normes en vigueur.

1 Réception et préparation des échantillons

1.1 LA RÉCEPTION DES ÉCHANTILLONS

Le tableau 1 présente l'ordre de « priorité » des critères d'acceptation mis en œuvre par les laboratoires d'analyses lors de la réception d'un échantillon.

Tableau 1 : Critères d'acceptation des échantillons dans les différents laboratoires

Réception des échantillons	Nombre de réponses Total : 22 Labos
Contrôle de cohérence entre la demande client et le colis réceptionné (nombre d'échantillons)	21
Contrôle de la présence d'un agent de conservation	14
Corrélation entre la date de réception et la date d'envoi	10
Contrôle de la température du colis	11
Contrôle du pH	7

Les principaux écarts observés, concernant la réception d'échantillons (autre que ceux des EIL INERIS), portent sur :

- L'aspect du flacon (fuite de celui-ci, mauvaise identification)
- Le non-respect de la température
- Le flaconnage inadéquat
- Un défaut de conservation (absence d'agent conservateur).

Ces écarts observés sont liés en général à une concertation insuffisante entre le client et le laboratoire. Il est indispensable, avant d'effectuer le prélèvement, de connaître les exigences spécifiques du laboratoire en matière de conditionnement de l'échantillon.

Les critères d'acceptation mis en œuvre au sein des laboratoires lors de la réception des échantillons sont : la correspondance entre la demande client et le colis, le respect de la température du colis et la corrélation entre la date de réception et la date d'envoi, la vérification de la présence d'un agent de conservation dans l'échantillon, la vérification du pH.

Si l'un de ces critères n'est pas respecté, les laboratoires appliquent les actions correctives suivantes : informer le client de l'écart observé lors de la réception de l'échantillon, demander au client de renvoyer un nouvel échantillon, si l'envoi d'un autre échantillon n'est pas réalisable, refuser de réaliser l'analyse.

➔ **Ce protocole ne nous semble pas appeler de mesure d'amélioration.**

1.2 PRÉTRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS EN VUE DE L'ANALYSE

1.2.1 Incidence du traitement général de l'échantillon sur la mesure

Les échantillons préparés par l'INERIS lors des EIL 2003 et 2004, respectent les normes en vigueur spécifiques aux substances et la norme NF EN ISO 5667-3⁸. Les échantillons ont été expédiés dans des enceintes réfrigérées [$4 \pm 3^{\circ}\text{C}$] à l'obscurité afin de stopper la dégradation ou la transformation des substances. Les participants avaient pour consigne de les analyser le plus rapidement possible [en général < 48 heures] afin de limiter les pertes par adsorption. Le tableau 2 présente les traitements réalisés, au sein des laboratoires, sur les échantillons. La préparation de l'échantillon commence dès la sortie de leur enceinte réfrigérée.

Tableau 2 : Traitement de l'échantillon à la sortie de leur enceinte réfrigérée

	Traitement effectué à la sortie de leur enceinte réfrigérée (% de réponses)
Mise à température ambiante de l'échantillon + homogénéisation	65
Homogénéisation de l'échantillon sans remise à température	25
Aucun traitement	10

- 10% des laboratoires ne réalisent aucun traitement de l'échantillon dès la sortie de leur enceinte réfrigérée.
- 25% des laboratoires ne réalisent pas de mise à température ambiante de l'échantillon avant analyse.

Il est important de rappeler quelques notions de base pouvant avoir des conséquences non négligeables sur la qualité de la mesure.

La solubilité des substances dans l'échantillon est gouvernée par la température. Les phénomènes d'adsorption sur les parois des flacons sont plus importants à basse température. Le prélèvement d'une aliquote dans l'échantillon au sortir de l'enceinte réfrigérée peut conduire au finale à une sous estimation.

L'homogénéisation est une phase primordiale en analyse surtout lorsque les échantillons réceptionnés contiennent des matières en suspension ou des matières colloïdales. L'absence d'homogénéisation peut conduire à une désélection de particules sur lesquelles des substances organiques peuvent être adsorbées. En absence d'homogénéisation, le résultat pour ces substances peut être sous estimé.

→Amélioration des pratiques n°1 : Nous recommandons aux laboratoires d'équilibrer les échantillons en température et de les homogénéiser avant analyse.

⁸ NF EN ISO 5667-3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau - 1994

1.2.2 Incidence du prétraitement spécifique des échantillons sur la mesure

Dans le cadre des EIL organisés par INERIS, 3 types de matériaux d'essais sont préparés par l'INERIS et envoyés aux participants. La nature des matériaux d'essai expédiés sont présentés en **Annexe 6**. L'enquête réalisée porte uniquement sur 2 types d'échantillons reçus :

- les **solutions synthétiques ou extraits**. Elles modélisent le résultat de l'étape d'extraction du protocole analytique d'un échantillon d'eau, et sont destinées à évaluer la comparabilité des performances des laboratoires sur l'étape d'analyse instrumentale.
- les **eaux résiduaire**s. Elles modélisent un échantillon d'eau chargée prélevé sur site stabilisé par les agents de conservation préconisés par les normes en vigueur spécifiques aux substances présentées ou par la norme NF EN ISO 5667-3. Elles sont destinées à évaluer la comparabilité des performances des laboratoires de l'ensemble du processus analytique (de l'étape d'extraction d'un échantillon d'eau à l'étape d'analyse instrumentale) d'une matrice complexe.

Les réponses recueillies à la préparation des matériaux d'essais « solutions synthétiques et eaux résiduaire

s», sont présentées ci dessous par famille. Certaines questions n'ont pas été renseignées par les laboratoires, ce qui explique les pourcentages totaux parfois différents de 100%.

1. Les COHV :

Les COHV sont des composés hautement volatils (point d'ébullition compris entre 20°C et 220°C à la pression atmosphérique). L'étude réalisée au cours de l'EIL 2004⁹, sur les méthodes mises en œuvre par les participants pour le dosage des COHV, mettait en évidence que :

- 78% des participants appliquaient la méthode normalisée NF EN ISO 10301 « Dosage des COHV dans les eaux par chromatographie en phase gazeuse ». Cette méthode est scindée en deux sous sections : extraction par phase liquide/liquide ou extraction par espace de tête.
- 21,8% pratiquaient des méthodes internes ou la norme américaine EPA 524-2 « Dosage des COV par Purge and Trap / colonne Capillaire/GC/MS ».

Les résultats de l'enquête sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Réponses – Préparation des échantillons reçus dopés en COHV

COHV 17 laboratoires ont répondu	Local dédié	Dilution de l'échantillon	Ajout d'un sel	Aucun ajout de sel	Autre traitement
Solution synthétique	76,4% des laboratoires disposent d'un local (13 labos)	70,6% (12 laboratoires)	17,5% (3 laboratoires)	35,3% (6 laboratoires)	5,8% (1 laboratoire)
Eau résiduaire	58,8% des laboratoires disposent d'un local (10 laboratoires)	29,4% (5 laboratoires)	29,4% (5 laboratoires)	23,5% (4 laboratoires)	11,7% (2 laboratoires)

- La majorité des laboratoires disposent dans leurs locaux, d'une pièce dédiée à la préparation des COHV. Cette pièce permet d'éviter les contaminations des échantillons par l'environnement et l'air ambiant du laboratoire, dans lequel ils sont souvent utilisés comme réactif.

⁹ Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau « HAP et COHV » - INERIS-DRC-CHEN-04-45699-BLe/JL-04.0057. p. 49-50 et p.54-55.

- Selon la méthode mise en œuvre, les laboratoires réalisent majoritairement une dilution de la solution synthétique dans l'eau avant analyse [méthode espace de tête] ou dans un solvant [méthode extraction liquide/liquide] afin de positionner l'échantillon dans le domaine d'étalonnage de l'appareillage. Cette dilution est justifiable vu que l'échantillon « solution synthétique » préparé par INERIS était fortement concentré (30 à 38000 µg/l selon le composé).
- L'ajout de sel est utilisé par certains laboratoires [méthode espace de tête] afin de favoriser la désorption des COHV de l'échantillon. Toutefois, il s'agit de pratiques internes propres aux laboratoires.

Afin d'éviter la perte d'hydrocarbures chlorés hautement volatils lors de la préparation des échantillons, les normes recommandent d'utiliser des flaconnages spécifiques et uniques pour l'analyse des COHV. Ce type de flacon est directement adaptable à l'analyse afin d'éviter le transvasement d'une partie de l'échantillon ou l'ouverture répétée du flacon en vue d'analyser d'autres composés. Les échantillons envoyés par INERIS respectaient ces recommandations.

Les laboratoires (11,7%) mettant en œuvre un autre traitement [aliquotage, transvasement, transfert d'échantillon] peuvent de par ces manipulations entraîner une perte de COHV et biaisés leurs résultats. L'un de ces laboratoires a rencontré des difficultés lors de l'analyse des COHV et ses performances analytiques au cours de cet essai s'en est ressenti [problème de justesse].

→ **Amélioration des pratiques n°2** : Eviter les manipulations de l'échantillon avant analyse (aliquotage, transvasement, transfert d'échantillon) pour les COHV du fait de leur forte volatilité. [recommandation de la norme NF EN ISO 10301]

2. Les HAP

Les HAP, du fait de leurs propriétés hydrophobes, se concentrent ou s'adsorbent en majorité sur les matières en suspension lorsque celles-ci sont présentes dans les eaux. Une étude spécifique sur la présence des matières en suspension a été réalisée dans le cadre de l'EIL 2003¹⁰ et met clairement en évidence l'influence des MES dans un échantillon d'eau sur la mesure des HAP.

L'étude réalisée au cours de l'EIL 2003¹¹, sur les méthodes mises en œuvre par les participants pour le dosage des HAP mettait en évidence que :

- 57,2% des participants appliquaient la méthode normalisée NF T 90 - 115 « Dosage des 6 HAP dans l'eau »
- 28,5% des participants appliquaient la méthode normalisée ISO 17993 « Dosage des 15 HAP dans l'eau »
- 14,3% pratiquaient des méthodes internes non détaillées.

¹⁰ Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau « HAP et COHV » - INERIS-DRC-CHEN-04-45699-BLe/JL-04.0057. p. 34 à 37.

¹¹ Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau « HAP et COHV » - INERIS-DRC-CHEN-04-45699-BLe/JL-04.0057. p. 49-50 et p.54-55.

Les résultats de l'enquête sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Réponses à la Préparation des échantillons reçus dopés en HAP

HAP 16 réponses	Dilution dans solvant approprié	Absence dilution	Aucun prétraitement avant analyse
Solution synthétique	75% (12 labos)	18,7% (3 laboratoires)	6,3% (1 laboratoire)

HAP résiduaire 18 réponses	Eau	Traitement N°1 imposé par l'EIL	Traitement N°2		Traitement N°3	
		Séparation la phase particulaire / phase aqueuse	Rinçage flacon	Absence rinçage flacon	Extraction simple phase aqueuse	Extraction multiple phase aqueuse
Eau résiduaire		100% (18 laboratoires)	50% (9 laboratoires)	11,1% (2 laboratoires)	33,3% (6 laboratoires)	66,7% (12 laboratoires)

Les réponses sont différentes selon si le laboratoire reçoit des solutions concentrées (solution synthétique) en HAP ou des échantillons réels contaminés en HAP.

Dans le cas de solutions concentrées en HAP (solution synthétique préparée dans un solvant), chaque laboratoire cherche à retrouver ses conditions habituelles d'analyse en réalisant une **dilution avec le solvant approprié**.

Dans le cas du matériau d'essai (eaux résiduaires contenant 250 mg/l de MES), l'étape « dilution des échantillons » n'existe pas. La première étape consiste à extraire les HAP présents dans l'eau afin de les analyser.

Comme le demandait l'essai EIL, les laboratoires ont effectué une **séparation des 2 phases, eau et MES**, afin de se retrouver dans le domaine d'application de la norme NF T 90-115 et de montrer clairement l'influence de la présence des MES dans un échantillon d'eau sur la mesure des HAP. La séparation la plus couramment mise en œuvre est la filtration (84,6%) devant la centrifugation (15,4%). Le type de filtre le plus utilisé est un filtre en fibre de verre, de porosité variable comprise entre 0,45 µm à 3 µm. Toutefois, ici la porosité ne joue pas un rôle important. L'objectif de la séparation était de se retrouver avec une phase aqueuse contenant moins de 200 mg/l, domaine d'application de la norme NF T 90-115.

- Les laboratoires (50%), conformément à la norme NF T 90-115, rincent le flacon contenant l'échantillon avec un solvant avant la phase d'extraction afin d'éviter les pertes dues à l'adsorption sur les parois internes du flacon.
- Les autres (11,1%), mettant en œuvre la norme ISO 17993, réalisent directement l'extraction dans le flacon d'échantillonnage d'où aucune perte liée à l'adsorption sur les parois.

- Ils réalisent soit une **seule extraction** (33,3%) comme le stipule la norme ISO 17993 ou **plusieurs extractions** (66,7%) afin d'améliorer le rendement de l'étape d'extraction comme le préconise la norme NF T 90-115¹², et les essais menés à l'INERIS¹³.

→ **Amélioration des pratiques n° 3** : Selon la méthode normalisée « HAP » mise en œuvre, les exigences sont différentes (extraction simple, extraction multiple). Toutefois, certains laboratoires de par leur compétence, leur savoir-faire ont perçu la nécessité d'aller au-delà des exigences de la norme ISO 17993 en multipliant l'étape d'extraction. Une harmonisation des normes est souhaitable, mais dépend d'un processus extérieur. La convergence ne pourra être obtenue à terme qu'au travers d'une action soutenue lors des révisions des différents textes.

Dans l'intervalle, il serait souhaitable de mener des études de performance comparée des différentes normes s'adressant à un même polluant.

3. Les chlorophénols

L'étude réalisée au cours de l'EIL 2004¹⁴, sur les méthodes mises en œuvre par les participants, mettaient en évidence que les laboratoires appliquaient les mêmes méthodes d'analyse quel que soit l'échantillon envoyé. Seule la procédure de préparation de l'échantillon variait. Les méthodes mises en œuvre par les laboratoires au cours de cet EIL étaient :

- 52% des participants appliquaient la norme NF EN 12673 « Dosage par chromatographie en phase gazeuse de certains chlorophénols dans les eaux – Détection par capture d'électrons ECD ou détection sélective en masse SM ».
- 44% des participants pratiquaient des méthodes internes incluant une extraction solide/liquide et une détection en HPLC/DAD ou HPLC/SM
- 4% des participants mettaient en œuvre la norme NF EN ISO 15320. « Détermination du pentachlorophénol dans un extrait aqueux ». Elle s'applique au domaine de la pâte à papier, du carton et non à la qualité des eaux

La voie analytique choisie par les laboratoires gouvernera le prétraitement de l'échantillon reçu. Bien que la méthode officielle soit la norme NF EN 12673, les laboratoires n'hésitent pas à développer des méthodes internes dans un souci d'optimisation de leurs moyens, ce qui induira des prétraitements totalement différents. Le tableau 5 présente les réponses fournies aux prétraitements mis en œuvre en vue d'analyser les chlorophénols.

¹² En cas de présence importante de matières en suspension, il est nécessaire de répéter plusieurs fois la phase d'extraction (au moins 3 extractions). Quand la charge en matière en suspension est supérieure à 200 mg/l, il est recommandé de procéder à une filtration préalable de l'échantillon puis à plusieurs extractions successives sur l'eau filtrée et sur les matières en suspension.

¹³ Essai Interlaboratoires sur les substances prioritaires de la DCE « HAP et COHV » - § 2.5.1.4 page 27.

¹⁴ Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la DCE « Pesticides et Chlorophénols » - INERIS-DRC-04-59505-CHEN-BLe.05.0019, page46 à 50.

Tableau 5 : Réponses obtenues à « préparation des échantillons reçus dopés en chlorophénols en vue de l'analyse »

Chlorophénols 19 réponses	Prétraitement n°1 : Cas des Eaux chargées	Prétraitement n°2 : Acétylation de l'échantillon			Prétraitement n°3 : concentration de l'extrait			
	Traitement acido-basique	Dérivation après dilution en milieu aqueux	Absence de dérivation sans dilution	Absence de dérivation avec dilution	Après dérivation, extrait est évaporé à sec	Après dérivation, extrait n'est pas évaporé à sec	Aucun traitement	Autre
Solution synthétique	0%	47,4% (9 labos)	5,3% (1 labo)	26,3% (5 labos)	0%	0%	10,5% (2 labos)	10,5% (2 labo)
Eau résiduaire	15,8% (3 labos)	63,1% (12 labos)	15,8% (3 labos)	10,5% (2 labos)	0%	47,4% (9 labos)	0%	10,5% (2 labos)

Les laboratoires mettant en œuvre la méthode officielle NF EN 12673, suivent la norme, c'est à dire dérivation par acétylation après dilution en milieu aqueux dans le cas de matrice peu chargée en matières en suspension. Cette étape de dérivation permet de transformer les chlorophénols, présents, peu volatils, dans l'échantillon en leurs acétates correspondants, volatils.

Dans le cas d'échantillons chargés (présence de MES), un traitement acido basique doit être appliqué afin de purifier l'échantillon avant l'étape de dérivation. Cette étape est indispensable pour les laboratoires réalisant la détection par Chromatographie en phase Gazeuse à Capture d'Electrons (GC/ECD). En revanche, si le mode de détection utilisé est la Spectrométrie de Masse (SM), cette étape est superflue. Les laboratoires travaillant en GC/ECD qui ne réalisent pas le traitement acido-basique prennent un risque. Les interférents présents dans la matrice chargée non purifiée pourront perturber la détection et la quantification en créant des faux positifs.

Les laboratoires ne réalisant pas d'étape de dérivation [52,6%] n'utilisent pas la norme officielle mais mettent en œuvre soit une méthode normalisée non adaptée à la matrice eau [norme NF EN ISO 15320] ou développent en interne leurs propres méthodes à partir d'appareillages analytiques différents [extraction solide/liquide, détection HPLC, HPLC/DAD].

Ces laboratoires n'ont pas rencontré plus de difficultés lors de l'EIL 2004 que ceux mettant en œuvre les méthodes officielles.

→**Amélioration des pratiques n° 4** : il est impératif que les laboratoires travaillant en GC/ECD réalisent le traitement acido-basique prescrit par la norme lors de l'analyse d'échantillons chargés [eaux résiduaires].

4. Les pesticides

L'EIL organisé par l'INERIS en 2004 portait sur 3 familles de pesticides : les triazines, les organophosphorés et les organochlorés. Pour chaque famille de pesticides, les méthodes d'analyses mises en œuvre sont différentes.

L'étude réalisée au cours de l'EIL 2004¹⁵, montre que les principales méthodes mises en œuvre par les laboratoires au cours de cet EIL étaient :

- La norme NF EN ISO 10695¹⁶ utilisée par 48,5% des laboratoires pour le dosage des triazines et à 21,5% pour le dosage des organophosphorés
- La norme NF EN 12918¹⁷ utilisée par 53,5% des participants pour le dosage des organophosphorés
- La norme NF EN ISO 6468¹⁸ utilisée par 76% des participants pour le dosage des organochlorés
- La norme NF EN ISO 11369¹⁹ mise en œuvre par 24% des participants pour le dosage des triazines

Les autres participants ont mis en œuvre des méthodes non spécifiées, non précisées, des méthodes EPA ou ont compilé plusieurs méthodes normalisées entre elles.

La voie analytique choisie par les laboratoires gouvernera le prétraitement de l'échantillon reçu. Bien que les méthodes officielles existent, les laboratoires n'hésitent pas à développer des méthodes internes dans un souci d'optimisation de leurs moyens, ce qui induira des prétraitements totalement différents. Le tableau 6 présente les réponses fournies au prétraitement mis en œuvre en vue d'analyser les pesticides. La préparation de l'échantillon sera différente, selon la famille testée, pour les matériaux d'essai eaux résiduaires.

Tableau 6 : Réponses à « préparation des échantillons reçus dopés en pesticides en vue de l'analyse »

Pesticides 19 réponses	Dilution à l'aide du même solvant	Dilution à l'aide d'un solvant différent	Changement de solvant après évaporation	Aucun prétraitement
Solution synthétique	15,8% (3 labos)	68,4% (13 labos)	15,8% (3 labos)	10,5% (2 labos)

Triazines 18 réponses	Les triazines		
	Vérification et ajustement du pH entre 6 et 9	Absence ajustement du pH entre 6 et 9	Autre traitement cité
Eau résiduaire	77,7% (14 labos)	5,5% (1 labo)	11,1% (2 labos) → ajustement pH à une plage différente 5,3% (1 labo) → homogénéisation de l'échantillon avant analyse

¹⁵ Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la DCE « Pesticides et Chlorophénols » - INERIS-DRC-04-59505-CHEN-BLe.05.0019, page46 à 50.

¹⁶ NF EN ISO 10695 – Dosage de certains composés organiques et phosphorés par chromatographie gazeuse

¹⁷ NF EN 12918 – Dosage du parathion, méthyl parathion et certains autres composés organophosphorés dans les eaux après extraction au dichlorométhane et analyse par chromatographie gazeuse

¹⁸ NF EN ISO 6468 – Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes après extraction liquide/liquide et analyse par chromatographie gazeuse

¹⁹ NF EN ISO 11369 – Dosage de certains agents de traitement des plantes par extraction solide/ liquide et analyse par chromatographie en phase liquide haute performance avec détection UV

Les organophosphorés 19 réponses	Les organophosphorés		
	Vérification et ajustement pH 3,4 et 4,5	Absence ajustement pH 3,5 et 4,5	Autre traitement cité
Eau résiduaire	47,4% (9 labos)	5,3% (1 labo)	42,1% (8 labos) →ajustement pH à une plage différente 5,3% (1 labo) →homogénéisation de l'échantillon avant analyse

Les organochlorés 12 réponses	Les organochlorés		
	Ajustement pH	Elimination soufre	Autre traitement cité
Eau résiduaire	66,6 (8 labos)	8,3% (1 labo)	25% (3 labos) →homogénéisation de l'échantillon avant analyse et extraction multiple

Lors de la réception d'une solution synthétique [solution semblable à ce que leur fournirait l'étape d'extraction de la méthode normalisée], les laboratoires (15,8%) l'utilisent directement après dilution éventuelle à l'aide d'un même solvant [correspond aux laboratoires mettant en œuvre les méthodes normalisées] ou effectuent une dilution à l'aide d'un solvant différent après une éventuelle évaporation pour se retrouver dans les conditions habituelles analytiques [correspond aux laboratoires appliquant une méthode interne].

Certains laboratoires (10,5%) n'effectuent aucun traitement sur la solution synthétique reçue. Ces réponses semblent irréalistes vu que la solution synthétique fournie était fortement concentrée et inutilisable sans dilution. Ces laboratoires n'ont rencontré aucune difficulté analytique lors de l'EIL 2004. Leur performance analytique au cours de cet essai est satisfaisante.

Dans le cas des matériaux d'essai « eaux résiduaires », le seul prétraitement, exigé par les normes en vigueur, consiste à vérifier le pH et à l'ajuster lors du prélèvement des échantillons. Ce traitement a été réalisé par l'INERIS, avant l'expédition des échantillons. Cet ajustement de pH est important car sous conditions alcalines, certains composés [comme les organophosphorés] seront hydrolysés. La majorité des laboratoires ont vérifié le pH avant analyse et l'ont réajusté si nécessaire afin de retrouver leurs conditions analytiques habituelles. Les rendements en pesticides sont variables selon le pH de l'échantillon. Deux laboratoires ayant réajusté le pH dans une plage différente de celles indiquées dans les méthodes normalisées ont rencontré des difficultés de répétabilité sur la matrice « eaux » lors des essais EIL 2004.

Amélioration des pratiques n° 5 : il est fortement recommandé aux laboratoires de vérifier et d'ajuster le pH des échantillons afin de replacer l'échantillon dans la même plage de pH que leurs conditions analytiques habituelles.

2 CARACTERISTIQUES DE PERFORMANCE DU SYSTEME ANALYTIQUE

Les réponses recueillies dans cette partie permettent de connaître les pratiques mises en œuvre par les laboratoires lors de la préparation des diverses solutions en vue d'étalonner leur système analytique et de vérifier sa réponse au cours du temps.

2.1 INCIDENCE DES SOLUTIONS ETALONS SUR LA QUALITÉ DE LA MESURE

Quelle que soit la solution à préparer (étalon interne, solution étalon, traceur d'injection, point de contrôle), les laboratoires privilégient l'utilisation de solutions synthétiques commerciales lorsqu'elles existent. L'atout principal de ces solutions commerciales est de limiter l'exposition humaine aux différentes substances dangereuses et/ou toxiques et les risques de contamination lors de la préparation des solutions (une seule solution à manipuler et non une multitude de produits).

Lors de la préparation des différentes solutions [solutions étalons, traceurs d'injection, étalons internes, points de contrôle], les laboratoires utilisent préférentiellement pour les 4 familles étudiées :

- des **solutions commerciales prêtes à diluer** lorsqu'elles existent,
- **sinon des produits purs**,
- ou l'**utilisation des deux précédents** [méthode mise en pratique pour les solutions étalons et les points de contrôle].

→ La méthodologie mise en œuvre au sein des laboratoires sur la préparation des solutions étalons ne semble pas appeler à mesure d'amélioration.

2.1.1 INCIDENCE DU DEGRÉ D'INDÉPENDANCE DES SOLUTIONS SUR LA MESURE

Les bonnes pratiques d'assurance qualité couramment admises consistent à contrôler l'étalonnage à partir d'au moins une solution étalon d'origine différente. Le **degré d'indépendance** de cette solution est fonction de l'importance des différences de provenance et de mise en œuvre existant entre les réactifs entrant dans sa composition et ceux utilisés pour la réalisation des gammes étalons. Plus ce degré d'indépendance est élevé, plus le contrôle apporte de sécurité quant à l'exactitude de la gamme d'étalonnage.

Pour les quatre familles de substances concernées, les laboratoires utilisent, pour contrôler l'étalonnage, des solutions préparées à partir de produits purs ou de solutions commerciales à diluer. Le tableau 7 regroupe les réponses recueillies sous cet item

Tableau 7 : Degré d'indépendance de la solution de contrôle vis à vis des solutions étalons entre elles – Résultat en %

Famille	A partir du produit pur ou en solution commerciale fournisseur différent	Même fournisseur lots différents	Même produit pur à partir de solutions différentes	Autre
COHV	52.9	23.5	11.7	11.8
HAP	56.2	31.2	6.3	6.3
Chlorophénols	35.3	17.6	17.6	29.4
Pesticides	55.5	22.2	11.1	11.1

Pour conserver un degré d'indépendance **maximal** entre les différentes solutions, les laboratoires utilisent des solutions issues de produits purs ou de solutions commerciales à diluer provenant de **fournisseurs différents** (35,3 % à 56,2% selon la famille étudiée).

Un même fournisseur avec des lots différents (17,6% à 31,2%) ou d'une solution mère différente (6,3% à 17,6%) [cas des chlorophénols, HAP] assurent un degré d'indépendance moindre, et donc induisent un risque plus important dans la non-détection d'une erreur dans la gamme d'étalonnage.

Nous pouvons constater que la prise en compte du degré d'indépendance augmente avec l'ancienneté de la famille dans l'historique de l'analyse des eaux. Elle est moindre pour une famille d'intérêt récent comme les chlorophénols, pour lesquels l'offre commerciale n'est encore que partielle et rend difficile le recours à plusieurs fournisseurs.

2.1.2 INCIDENCE DE L'EXACTITUDE ET DE LA DURÉE DE CONSERVATION DES SOLUTIONS ÉTALONS SUR LA MESURE

Les bonnes pratiques d'assurance qualité couramment admises consistent à s'assurer que les solutions étalons commerciales, qui affectent la qualité des essais, sont fiables, justes et respectent les exigences définies dans les normes. Le contrôle porte sur l'exactitude de la concentration et la durée de conservation. La durée de conservation consiste à définir la durée d'utilisation d'une solution étalon au travers d'une étude de stabilité et à s'assurer de son respect à l'aide des pratiques d'assurance qualité.

Le tableau 8 présente les méthodes mises en œuvre par les laboratoires pour vérifier l'exactitude des concentrations des solutions.

Tableau 8 : Exactitude des concentrations des solutions – Résultat en%

Famille	Par comparaison croisée avec une solution indépendante de concentration connue	A l'aide des cartes de contrôle	Compilation des deux choix précédents
COHV	66.6	33.3	-
HAP	64.7	29.4	5.9
Chlorophénols	47.1	41.2	11.8
Pesticides	55	35	10

Les laboratoires appliquent la méthodologie généralement indiquée dans les normes en vigueur en prenant des précautions particulières lors de l'achat des solutions étalons [achat de matériaux de haute pureté et si possible certifiés]. La méthodologie la plus répandue dans les normes est de vérifier l'exactitude de la solution étalon par comparaison avec une solution étalon indépendante et de préférence certifiée.

En absence de solution indépendante et/ou certifiée, certains laboratoires indiquent qu'ils vérifient l'exactitude de leur solution étalon à l'aide de cartes de contrôles. Toutefois, il faut rappeler que les cartes de contrôles permettent d'empiler et de suivre l'évolution des données au cours du temps. Si un biais existe toujours de la même façon, la carte de contrôle ne permettra pas de le voir. Elle ne révèle que les tendances à modification. L'exactitude de la solution étalon sera faussée sans que le laboratoire le sache. **La carte de contrôle toute seule n'amène rien en terme d'exactitude.**

→ **Amélioration des pratiques n° 6** : Privilégier, lors de la validation de l'exactitude de la concentration, la comparaison croisée avec une solution étalon indépendante ou des matériaux de contrôles certifiés variés. Éviter l'utilisation seule de cartes de contrôle [exactitude non vérifiée par cette méthode].

Une fois, l'exactitude des concentrations des solutions vérifiée, il est important également de connaître la durée d'utilisation de celles-ci. Pour cela, chaque laboratoire met en place des procédures qualité s'appuyant sur des critères à respecter afin de s'assurer que les solutions utilisées sont fiables au moment de l'analyse. Le tableau 9 présente sur les critères définis par les laboratoires pour la durée de validité des solutions.

Tableau 9 : Durée d'utilisation des solutions – Résultat en %

Résultats en %	A partir des certificats d'analyses fournis à l'achat	A partir des prescriptions normatives	A partir d'étude de suivi de stabilité des différentes solutions
COHV	36.8	26.3	36.8
HAP	52.6	21.1	26.3
Chlorophénols	52.6	10.5	36.8
Pesticides	45	25	30

Les certificats d'analyse fournis lors de l'achat de solutions commerciales ou de produits purs, s'ils présentent des données sur la conservation qu'on peut qualifier de sincère, ne peuvent rien garantir dès lors que les solutions sont passées sous le contrôle de l'acheteur.

Les prescriptions normatives, quant à elles, restituent des observations faites par quelques laboratoires au moment de la mise au point des méthodes analytiques concernées, et ne peuvent être qualifiées d'exhaustives et infaillibles.

→ **Amélioration des pratiques n° 7** : La voie à privilégier dans tous les cas, pour vérifier la durée de conservation des solutions étalons est la réalisation d'études internes de suivi de stabilité. C'est la seule méthodologie fiable.

2.2 INCIDENCE DU MODE D'ÉTALONNAGE SUR LA QUALITÉ DE LA MESURE

Les laboratoires ont la possibilité de mettre en œuvre deux modes d'étalonnage.

- Un étalonnage réalisé à partir de solutions synthétiques directement dans le solvant (gamme directe). Il s'agit d'un étalonnage externe ne prenant pas compte le rendement d'extraction.
- Un étalonnage à partir de gammes extraites. Il s'agit d'un étalonnage réalisé dans une matrice dopée avec les substances à étudier subissant l'ensemble du processus analytique. Ici, le rendement d'extraction est directement intégré dans l'expression du résultat final.

L'enquête réalisée auprès des laboratoires a donc pris en considération ces deux modes d'étalonnage.

2.2.1 Étalonnage réalisé à partir de solutions synthétiques (gamme directe)

Sur les 22 laboratoires ayant répondu à l'enquête :

- 12 laboratoires pour la famille des COHV.
- 18 pour la famille des HAP.
- 15 pour la famille des chlorophénols.
- 19 pour la famille des pesticides.

ont réalisé un étalonnage directement dans le solvant.

Dans ce mode d'étalonnage, les étalons ne subissent pas l'étape d'extraction. Ils sont directement préparés dans le solvant et le rendement d'extraction n'est pas intégré à l'étalonnage. C'est pourquoi la vérification du rendement d'extraction est indispensable. Son éventuelle utilisation en tant que facteur correctif du résultat analytique a une forte influence sur le résultat final.

Les résultats de l'enquête montrent que les laboratoires étudient le rendement de l'étape d'extraction pour les familles HAP (100% des laboratoires), Pesticides (94,7%) et Chlorophénols (71,4%). Par contre, peu de laboratoires étudient le rendement lors de l'analyse des COHV (45,5%).

▪ Informations sur le rendement

Cette partie de l'enquête est destinée à connaître les pratiques des laboratoires sur la méthodologie mise en œuvre pour contrôler le rendement d'extraction :

- fréquence de réalisation : à chaque analyse, par exploitation des valeurs de contrôle périodique de la valeur initiale ou lors de la caractérisation initiale de la méthode ou à l'occasion d'une étude spécifique ;
- type de matrice utilisée (eau déminéralisée ou matrice semblable à celle de l'échantillon) ;
- prise en compte du rendement lors de l'expression des résultats.

Le Tableau 10 présente les résultats de l'enquête réalisée sur le rendement.

Tableau 10 : Informations liées au rendement d'extraction

Famille	Date de vérification du rendement d'extraction (%)			Matrice semblable (%)		Prise en compte du rendement dans l'expression du résultat (%)	
	quotidien	périodique	étude isolée	oui	non	oui	non
COHV	50	25	25	66.7	33.3	25	75
HAP	17.6	29.4	52.9	70.6	29.4	40	60
Chlorophénols	20	40	40	63.6	36.4	36.4	63.6
Pesticides	23.5	29.4	47.1	64.7	35.3	31.3	68.7

Pour les **COHV**, les résultats sont remis à 75% **sans prendre en compte le rendement d'extraction** lors du calcul final. Les laboratoires ne prennent pas en compte le rendement d'extraction lors de la restitution des résultats. Ils annoncent que le rendement obtenu est conforme aux critères d'acceptabilité définis dans leur laboratoire ou est proche de 100%.

Pour les **HAP et les pesticides**, le contrôle du rendement d'extraction est réalisé préférentiellement lors de la **caractérisation initiale de la méthode** (52,9% pour les HAP et 47,1% pour les pesticides) ou dans 29,4% des cas lors du traitement périodique d'un échantillon de concentration connue sur **une matrice proche de l'échantillon** testé (point de contrôle). Les résultats sont exprimés dans plus de 60% des cas **sans prendre en compte le rendement d'extraction**.

Pour les **chlorophénols**, le rendement d'extraction est réalisé à parité soit lors de la **caractérisation initiale** de la méthode (dans 40% des cas) ou soit à l'occasion d'un point de contrôle (dans 40% des cas) sur une **matrice proche de l'échantillon** testé. Là encore, les résultats sont exprimés dans 63,6% des cas **sans prendre en compte le rendement d'extraction**.

Les laboratoires annoncent que les matrices mises en œuvre pour l'étude du rendement sont proches des échantillons à analyser. Toutefois, les réponses fournies, « eau osmosée », « eau synthétique propre », eau du robinet, Minérale® ou eau résiduaire de sortie de station d'épuration **sont parfois loin** de la composition d'une eau résiduaire chargée en MES, surtout lorsque la matrice mise en œuvre pour l'étude du rendement est de l'eau du robinet ou de l'eau osmosée.

Plus de 60% des laboratoires ne tiennent pas compte du rendement lors de la restitution des résultats EIL. Ce fort taux est dû essentiellement aux critères d'acceptation définis dans chaque laboratoire. En général, les laboratoires corrigent les résultats du rendement seulement si le rendement obtenu est < 60%. Cette pratique dérive des méthodes officielles qui demandent pour la plupart de vérifier que le rendement d'extraction est compris dans un intervalle allant de 60% à 120 %, mais ne préconisent ni l'utilisation de la valeur obtenue en tant que facteur correctif, ni la conduite à tenir dans le cas où le rendement d'extraction se trouve en dehors de la fourchette spécifiée.

→ **Amélioration des pratiques n°8**: A terme, il est indispensable que l'ensemble des laboratoires **maîtrise le rendement du processus analytique** :

- soit en utilisant **systématiquement un étalon interne représentatif**, molécule radio marquée de préférence
- soit en **l'étudiant lors de la caractérisation initiale** puis en établissant **un suivi régulier**
- sur des **matrices** dont la **pertinence** puisse être **justifiée** par rapport à **l'échantillon étudié**.

Dans ce dernier cas, il serait souhaitable que l'utilisation faite de la valeur constatée du rendement d'extraction dans l'expression des résultats soit plus précisément prescrite, par l'intermédiaire de textes réglementaires ou normatifs.

2.2.2 Etalonnage réalisé à partir de gammes extraites

Sur les 22 laboratoires ayant répondu à l'enquête :

- 12 pour la famille des COHV.
- 3 pour la famille des HAP.
- 10 pour la famille des chlorophénols.
- 4 pour la famille des pesticides.

ont mis en œuvre le mode d'étalonnage à partir de gammes extraites.

Il s'agit d'un étalonnage réalisé dans une matrice dopée avec les substances à étudier subissant l'ensemble du processus analytique. Ici, le rendement d'extraction est directement intégré dans l'expression du résultat final.

▪ **Informations liées à la gamme extraite**

Les informations demandées aux laboratoires consistent à savoir :

- si la gamme extraite est réalisée dans une matrice réputée proche de l'échantillon à analyser ;
- si un ou plusieurs étalons internes sont couramment utilisés afin de maîtriser l'ensemble du processus.

Le tableau 11 présente les résultats de l'enquête réalisée sur l'étalonnage à partir de gammes extraites.

Tableau 11 : Matrice et étalons internes mis en œuvre lors du mode d'étalonnage en gamme extraite – Résultat en %

Famille	Matrice semblable à l'échantillon		Ajout d'1 ou plusieurs étalons internes		Nombre d'étalons internes			
	oui	non	oui	non	1	2	3	4
COHV	27.3	72.7	54.5	45.5	20	0	60	20
HAP	33.3	66.7	33.3	66.7	0	50	50	0
Chlorophénols	66.7	33.3	66.7	22.2	44.4	33.3	22.2	0
Pesticides	75	25	66.7	33.3	25	50	25	0

Les matrices utilisées par les laboratoires sont essentiellement : l'eau ultra pure, additionnée ou non d'un sel (pour les COHV), eau minérale, eau brute, « eau de référence exempte de COHV ». Ces matrices peuvent être proches de certains échantillons à analyser comme les échantillons d'eau potable, d'eaux naturelles. En revanche, ces matrices sont loin d'être semblables à un échantillon chargé en matières en suspension.

Toutefois, lors de la préparation de l'étalonnage par gammes extraites comme pour l'étude du rendement d'extraction, les laboratoires déclarent utiliser des matrices semblables à celles de l'échantillon dans :

- 25% des cas pour la famille des Pesticides
- 27,3% des cas pour la famille des COHV
- 33,3% des cas pour la famille des HAP
- 50% des cas pour la famille des Chlorophénols

Le nombre d'étalons internes varie selon les familles étudiées et la méthode analytique mise en œuvre. Plus les techniques sont complexes, plus le nombre d'étalons internes est important [cas des pesticides] et tend vers 3 [cas des COHV]. La majorité des laboratoires (44,4%) n'utilisent qu'un seul étalon interne pour les chlorophénols. Les chlorophénols sont des molécules de polarité, d'encombrement stérique et de caractéristiques physico chimiques voisines, donc ayant vis-à-vis de l'extraction / la séparation le même comportement. C'est en revanche assez réconfortant de savoir que les labos mettent plusieurs étalons internes en « head space » pour l'analyse des COHV, où sur la même analyse, des composés aromatiques, chlorés ou autres ayant des comportements totalement différents sont quantifiés.

Lorsque les laboratoires mettent en œuvre l'étalonnage réalisé à partir d'une gamme extraite (matrice dopée avec les solutions synthétiques subissant l'ensemble du processus analytique) :

- ils utilisent majoritairement **un étalon interne ou plusieurs étalons internes** pour les familles **COHV, HAP, Pesticides**.
- ils ajoutent **moins systématiquement d'étalons internes** pour la famille **Chlorophénols**
- ils ajustent les étalons internes pour que leurs réponses se situent **prioritairement** d'abord en **milieu de gamme** pour les **4 familles choisies**.

→ **Ce protocole ne semble pas appeler de mesure d'amélioration. Ce qui prouve que le mode d'étalonnage « gamme extraite » semble plus adapté que le mode d'étalonnage « gamme directe ».**

2.3 Incidence des critères de qualité sur la qualité de la mesure

Quatre critères de qualité de l'analyse ont été abordés dans ce questionnaire :

- Le blanc d'analyse ;
- Le rendement d'extraction ;
- La fonction d'étalonnage ;
- Les points de contrôle.

Ils correspondent aux exigences imposées par les normes ou le guide de contrôle qualité analytique pour l'analyse de l'eau [XP ENV ISO 13530]. Si l'ensemble de ces critères est acceptable, le laboratoire validera les résultats obtenus pour les échantillons traités sous ces conditions. Il fournira les résultats à son client ou à l'organisateur de l'EIL. Ces contrôles consistent à maîtriser le système analytique et à surveiller son fonctionnement en routine. Ceci permet de détecter d'éventuelles erreurs au fur et à mesure que les résultats sont obtenus et de démontrer l'exactitude des données.

Les réponses effectuées par les laboratoires au cours de cette enquête vont permettre de connaître les pratiques, le contrôle qualité intra-laboratoire et les exigences du système qualité mis en œuvre au sein des laboratoires en vue d'accepter ou non les résultats analytiques.

3.1 CRITÈRE N°1 : LE BLANC D'ANALYSE

L'un des premiers critères permettant de valider des résultats d'analyse consiste à vérifier l'absence de contamination par le processus analytique au travers du blanc d'analyse. Le blanc d'analyse est généralement un échantillon semblable à l'échantillon à analyser exempt de la substance à analyser. L'analyse du blanc est réalisée dans les mêmes conditions que l'échantillon [englobe toutes les étapes du processus analytique]. Cette analyse permet d'identifier les sources d'erreurs suivantes : contamination des réactifs, de la verrerie de laboratoire et du système de mesure et défauts instrumentaux.

Le guide XP ENV ISO 13530 préconise d'analyser une solution de blanc au début et à la fin de chaque série d'échantillon. Les normes spécifiques aux substances préconisent un contrôle du blanc pour chaque série d'échantillon.

Les résultats de l'enquête permettront de savoir si le laboratoire effectue systématiquement un blanc d'analyse pour chaque famille, la façon dont il le réalise, les critères d'acceptation et les actions mises en œuvre en cas de non-conformité pour le blanc d'analyse.

La majorité (52,6 % à 55,6% selon la famille) des laboratoires mettent en œuvre un blanc réalisé sur eau propre n'ayant pas transité sur le lieu de prélèvement et prenant en compte tout le processus analytique. Les autres réalisent un blanc analytique uniquement à partir des réactifs (16,6 % à 36,8 % selon la famille), en l'absence de matrice. Dans ce cas, le blanc ne prend en compte que la qualité des réactifs et les écarts liés à l'appareillage analytique : toute l'étape d'extraction n'est pas contrôlée. Si un biais existe en amont de la quantification, il n'est peut être pas mis en évidence.

Les critères d'acceptation sur les blancs d'analyse sont dans plus de 80% des cas des valeurs limites fixées par les laboratoires eux-mêmes ou par les normes (5,6% à 15% selon la famille). Les valeurs fixées par les laboratoires eux-mêmes doivent être *a minima* aussi contraignantes que les prescriptions normatives. Peu d'informations sont fournies sur ce point lors de la restitution du questionnaire. Les seules réponses au critère d'acceptabilité de la valeur du blanc sont : Blanc inférieur à la limite de détection ou blanc inférieur à la limite de quantification.

Les actions mises en œuvre au sein des laboratoires en cas d'écart sur le blanc d'analyse sont par ordre de priorité :

- 1 le blanc d'analyse est réanalysé (42 % à 60% selon la famille)
- 2 le blanc d'analyse est re préparé puis ré analysé (19 % et 42,1% selon la famille)
- 3 les résultats sont corrigés de la valeur du blanc d'analyse (10,5 % à 15% selon la famille)
- 4 les résultats ne sont pas corrigés de la valeur du blanc et la valeur du blanc n'est pas fournie au client (5%). Toutefois, le laboratoire stipule que si la valeur du blanc est trop élevée, l'analyse est refaite.

→**Amélioration des pratiques n°9** : A terme, il serait préférable que l'ensemble des laboratoires réalise un **blanc d'analyse sur une matrice représentative** (eau proche de l'échantillon à analyser) n'ayant pas transité sur le lieu de prélèvement afin de prendre en compte la pureté des réactifs et des solvants, la contamination des récipients de réaction, et dysfonctionnements instrumentaux (extracteur, évaporateur et détecteur).

Dans le cas des EIL, il serait souhaitable de **joindre aux matériaux d'essai un blanc proche des matériaux d'essai** exempt de substances **ou de définir le type de blanc à utiliser** pour valider les essais.

3.2 CRITÈRE N°2 : LE RENDEMENT D'EXTRACTION

L'information du rendement d'extraction permet d'identifier la présence ou non d'un biais lors de l'analyse des échantillons [erreurs systématiques résultants des interférences de matrice]. Des rendements faibles ou divergents indiquent des effets de matrice et/ou des problèmes lors de l'extraction. **Un rendement élevé est donc une exigence essentielle pour une bonne fidélité et exactitude du résultat analytique. Il dépend des composés à analyser et est généralement >à 60%.**

Les normes en vigueur stipulent que le rendement d'extraction doit être compris dans un intervalle allant de 60% à 120 %, mais ne préconisent ni l'utilisation de la valeur obtenue en tant que facteur correctif, ni la conduite à tenir dans le cas dans lequel le rendement d'extraction est observé en dehors de la fourchette spécifiée.

A *minima*, les laboratoires doivent respecter cette plage [60 %- 120%] et lorsque le critère d'acceptabilité du rendement d'extraction est défini par les laboratoires eux-mêmes, les valeurs seuils fixées peuvent être plus exigeantes que les normes mais en aucun cas moins contraignantes. Les réponses obtenues montrent que les laboratoires fixent eux-mêmes leurs propres critères d'acceptabilité quelle que soit la famille étudiée [55 % à 80% selon la famille]. Toutefois, les laboratoires ne fournissent aucune indication sur les plages définies dans leur assurance qualité. Les autres laboratoires s'appuient sur les valeurs seuils indiquées dans les normes analytiques [20 % à 45% selon la famille].

47,3 % à 63,6% des laboratoires fournissent les résultats d'analyses à leur client sans correction de la valeur de rendement d'extraction et celle-ci n'est pas transmise au client.

Les autres fournissent les résultats d'analyses à leur client en prenant en compte le rendement d'extraction ou en indiquant la valeur du rendement d'extraction obtenu lors de l'analyse de l'échantillon.

→ **Amélioration des pratiques n°10** : il serait souhaitable que l'utilisation faite de la valeur constatée du rendement d'extraction dans l'expression des résultats soit plus précisément prescrite, par l'intermédiaire de textes réglementaires ou normatifs.

Dans le cas des EIL, il serait souhaitable de **fournir la valeur du rendement d'extraction**. Le rendement d'extraction **sera réalisé sur la matrice fournie ou définie par l'organisateur de l'EIL**.

3.3 CRITÈRE N°3 : FONCTION D'ÉTALONNAGE

La procédure d'étalonnage est nécessaire afin de convertir les réponses analytiques obtenues pour des échantillons en concentrations des espèces à analyser. Il convient que la procédure analytique utilisée pour l'étalonnage soit identique à celle utilisée pour les échantillons réels et que la procédure d'étalonnage prescrive précisément la solution étalon, le nombre de concentrations, le nombre de répétitions.

Les normes en vigueur préconisent d'établir la fonction d'étalonnage pour chaque substance recherchée à partir **d'au moins cinq concentrations différentes**. Les normes les plus récentes [depuis 1999] autorisent un étalonnage en deux temps :

- L'étalonnage initial qui consiste à établir la fonction à partir d'au moins cinq concentrations différentes et
- La notion « réétalonnage de routine » qui consiste à vérifier la validité minimale de l'étalonnage initial en procédant à l'ajustement de la fonction d'étalonnage par un **étalonnage en 2 points [20% et 80% du maximum du domaine de travail]**.

Pour pouvoir réaliser uniquement un réétalonnage de routine, il est essentiel de travailler dans la gamme établie préalablement. Toutefois, l'analyse d'échantillons inhabituels doit induire un contrôle de la bonne adaptation du domaine de travail aux concentrations spécifiques rencontrées à cette occasion.

Dans le cas des échantillons EIL préparés par l'INERIS, il est bon de rappeler que :

- la majorité des substances ne sont pas contrôlées réglementairement et rarement demandées par les essais d'aptitude classiques.
- la matrice utilisée est relativement chargée [eau résiduaire pouvant contenir jusqu'à 250 mg/l de MES]

Ces échantillons sont éloignés des échantillons de routine. La fonction d'étalonnage devrait être vérifiée [5 points minimums].

Les résultats de l'enquête obtenus pour ce critère figurent dans le tableau 12. La forte majorité des laboratoires réalisent une gamme d'étalonnage avec au minimum 5 points. Toutefois, certains laboratoires se limitent à une gamme comprenant seulement 3 points [10,5% des laboratoires pour les Chlorophénols].

La gamme d'étalonnage est injectée le jour de l'analyse (pour 47,4 à 70% des laboratoires). Il est intéressant d'observer que les 5% à 10% des laboratoires qui utilisent une gamme en mémoire dans leur logiciel sans vérification lors de la série d'analyses sont ceux dont les résultats d'EIL sont douteux.

La totalité des laboratoires incluent la limite de quantification parmi les points de la gamme d'étalonnage. Ce point correspond soit au premier point de la gamme (73,7% à 94,7%) ou soit au second point de la gamme [5,2% à 10%]. Les laboratoires incluant la LQ en second point de la gamme ne stipulent pas à quoi correspond le premier point de gamme. **On est donc fondé à se demander s'ils quantifient en dessous de leur LQ.**

De plus, les laboratoires vérifient la dérive instrumentale de l'appareillage en réinjectant régulièrement un point de contrôle de la gamme [29,4% à 36,8% selon la famille] ou en réinjectant la gamme en sa totalité [61,1 % à 70,6%]. Seul 5,6% des laboratoires n'effectuent aucun contrôle. Cela concerne les chlorophénols.

Tableau 12 : Informations liées à la gamme d'étalonnage – Résultats en %

Famille	Gamme étalonnage				Gamme injectée le jour de l'analyse	Gamme en mémoire vérifiée	Gamme en mémoire non vérifiée
	3 points	4 points	5 points	plus de 5 points			
COHV	0	0	83.3	16.7	52.6	36.8	10.5
HAP	0	5.6	77.8	16.7	47.4	47.4	5.3
Chlorophénols	10.5	21.1	57.9	10.5	70	30	0
Pesticides	0	0	76.2	23.8	57.1	42.8	0

→ **Amélioration des pratiques n°11** : A terme il serait préférable que l'ensemble des laboratoires réalise :

une **gamme d'étalonnage comprenant au minimum 5 points** [comprenant la LQ].

que cette **gamme d'étalonnage soit vérifiée le jour de l'analyse**

3.4 CRITÈRE N° 4 : LES POINTS DE CONTRÔLE

Les points de contrôle consistent à vérifier la justesse des résultats fournis par le processus analytique en situation. Ces points peuvent être obtenus par l'analyse d'échantillons synthétiques ou de matériaux de référence.

Le guide XP ENV ISO 13530 indique qu'il est préférable d'utiliser pour le point de contrôle des matériaux de référence certifiés (si des matériaux convenables sont disponibles dans le commerce et s'ils ne sont pas trop onéreux) en même temps que les échantillons afin de vérifier la justesse.

Plusieurs points de contrôle peuvent être utilisés pour vérifier la justesse des résultats. Le choix de ceux-ci dépend essentiellement de la demande du donneur d'ordre et du type d'étude à réaliser. S'il s'agit de contrôler une teneur par rapport à une valeur seuil réglementaire, le meilleur point de contrôle est un matériau dont la teneur correspond à la limite de la réglementation. En revanche, s'il s'agit de repérer une contamination du milieu aquatique, le choix du point de contrôle pour chaque substance sera plutôt la limite de quantification.

La limite de quantification correspond à la valeur la plus basse pour laquelle, il est possible de quantifier une substance avec une incertitude acceptable. Ce critère est donc déterminant pour l'analyse et doit être régulièrement contrôlé au sein des laboratoires.

Les résultats de l'enquête sont regroupés dans le tableau 13. Les pratiques observées dans les laboratoires sont les suivantes :

- Le niveau de concentration du point de contrôle correspond **rarement au niveau de concentration de la LQ** [25 à 38,9% selon les laboratoires et la famille concernée] ou **au niveau de concentration de l'échantillon testé** [25 à 31,2% selon les laboratoires et la famille concernée].
- Le **point de contrôle** le plus testé correspond au niveau de concentration **du milieu de la gamme d'étalonnage**. Plus 50% des laboratoires réalisent **au minimum un point de contrôle** en milieu de gamme [HAP, Chlorophénols, Pesticides].
- Pour la famille COHV, les laboratoires multiplient les points de contrôle [2 points dans 52,6% des laboratoires]

Tableau 13 : Informations liées au point de contrôle : Combien de niveaux testés ? lesquels ?-

Famille	Nombre de niveaux testés par les laboratoires (%)				LQ testée par 1 point de contrôle (%)		Niveau de concentration de l'échantillon testé par 1 point de contrôle (%)	
	1	2	3	4	oui	non	oui	non
COHV	36.8	52.6	0	5.3	27.8	72.2	25	75
HAP	55.6	38.9	0	5.6	38.9	61.1	25	75
Chlorophénols	73.7	21.1	0	5.3	26.3	73.7	31.2	68.8
Pesticides	65	30	0	5	25	75	29.2	70.6

Les critères d'acceptation définis au sein des laboratoires pour les points de contrôles sont dans plus de 78.9% des valeurs limites fixées par les laboratoires eux-mêmes ou par les normes (5,6% à 15% selon la famille).

Les actions mises en œuvre au sein des laboratoires en cas de non-conformité du point de contrôle sont, successivement:

- le point de contrôle est réanalysé (23,5 % à 47,1 selon la famille)
- le point de contrôle est re préparé et ré analysé (35,3 % et 58,8% selon la famille)
- la gamme d'étalonnage est re préparée et réanalysée avec les échantillons (5,9 % à 10,5 % selon la famille)

→**Amélioration des pratiques n°12** : A terme il serait préférable que l'ensemble des laboratoires réalise :

a minima **2 points de contrôle à 2 niveaux de concentration différents.**

Les niveaux de concentration à étudier sont préférentiellement **la LQ ou le niveau réglementaire** [en début et en fin de chaque série d'analyse] et **un milieu de gamme** tous les 10 échantillons.

Dans le cas des EIL, il sera demandé à chaque laboratoire **de réaliser un point de contrôle** afin de vérifier la justesse de ses résultats. **Ce point de contrôle sera défini par l'INERIS** (niveau de concentration testé).

Annexe 4

Performance des laboratoires aux EIL

Cette annexe présente les difficultés rencontrées par les laboratoires participants aux essais 2003 & 2004. Les substances présentées (**Annexe 5**) par INERIS sont des substances rarement ou jamais proposées par les organisateurs d'essais d'aptitudes français.

Les laboratoires devaient :

- Recenser les substances pour lesquelles l'un des critères suivants n'était pas satisfaisant : la justesse (évaluée dans les EIL au travers d'un Zscore) et/ou la répétabilité.
- Indiquer les actions mises en œuvre au sein de leur laboratoire pour répondre aux difficultés observées.

Les résultats de l'enquête sont regroupés ci dessous.

1 DIFFICULTÉS RENCONTRÉES ET ACTIONS MISES EN ŒUVRE PAR LES LABORATOIRES

1.1 LES DIFFICULTÉES LIÉES A LA JUSTESSE

La **justesse** est l'écart entre une mesure ou la moyenne de mesures, et la valeur conventionnellement vraie de l'échantillon. La valeur de référence (conventionnellement vraie) de l'échantillon est fournie par consensus à partir des valeurs de mesures répétées. Il s'agit de la composante biais du laboratoire que l'on trouve également mentionnée sous le terme erreur systématique.

Après exploitation et analyse statistique des résultats des EIL 2003 et 2004, l'INERIS détermine les valeurs de référence des matériaux d'essais (moyenne, écart type pour chaque matrice testée et pour chaque substance). Pour chaque laboratoire, le critère d'évaluation « Z-score » est fourni. Le z-score représente la position du résultat de chaque laboratoire par rapport à la moyenne de référence de l'essai (également appelé biais). Le résultat est d'autant plus satisfaisant que le z-score est proche de 0. Inversement plus on s'écarte de 0, moins le résultat est satisfaisant. Il permet d'évaluer la qualité des résultats obtenus pour chaque laboratoire et pour chaque substance testée. Le Z-score permet d'alerter rapidement le laboratoire face à une source d'erreur jusqu'alors non suspectée dans leur système analytique. De plus, c'est un indice qui a l'avantage d'être interprétable (en termes de contrôle externe de qualité), de manière directe et invariable d'un essai à l'autre.

Les principales causes observées sur la justesse et les actions correctives engagées par les laboratoires sont présentées dans le tableau 14. Ces difficultés ne concernent en général que quelques substances par famille.

Le tableau 15 regroupe par matrice testée et par famille, les substances pour lesquelles certains laboratoires ont rencontré des problèmes de justesse. En général, un laboratoire ayant des difficultés pour une famille de substances sur l'extrait synthétique rencontrera également des difficultés sur les autres types de matrices testées (eau d'alimentation et eau résiduaire).

Tableau 14 : Difficultés et actions correctives mises en œuvre au sein des laboratoires pour améliorer la justesse

Famille	Causes des difficultés observées sur la justesse par les laboratoires	Actions correctives mises en œuvre afin d'améliorer les problèmes liés à la justesse.
COHV	concentration du matériau d'essai inférieure à la LQ du laboratoire pour la méthode mise en œuvre (2 laboratoires)	vérification et contrôle de tout le processus analytique (extraction, injection et étalonnage) (1 laboratoire).
	solution synthétique (extrait modélisant le résultat de l'étape d'extraction du protocole analytique d'un échantillon d'eau) dont la concentration des COHV est très dispersée (30 à 38000 µg/l selon la substance)(1 laboratoire)	
	mauvaise préparation des solutions étalons lors de l'étalonnage (1 laboratoire)	utilisation d'une autre méthode (cas de l'hexachlorobutadiène, hexachloroéthane), mise en œuvre de la norme NF EN 6468 au lieu de la norme NF EN ISO 10301 (3 laboratoires)
	méthode non adaptée pour l'hexachlorobutadiène et l'hexachloroéthane [méthode espace de tête] (3 laboratoires)	
HAP	échantillon non homogène [eaux résiduaires contenant 250 mg/l de MES] suite à la séparation de l'échantillon en deux sous échantillons (1 laboratoire)	vérification et contrôle de tout le processus analytique (extraction, injection et étalonnage).
Chlorophénols	erreur de calcul (2 laboratoires)	révision du mode de dilution et du mode de calcul (2 laboratoires)
	solution synthétique (extrait modélisant le résultat de l'étape d'extraction du protocole analytique d'un échantillon d'eau) dont la concentration des chlorophénols est très dispersée (selon la substance) (1 laboratoire)	
	valeur de l'essai inférieur à la LQ du laboratoire pour la méthode mise en œuvre (1 laboratoire)	
	faible rendement d'extraction, substances non détectées par la méthode mise en œuvre (1 laboratoire)	
Pesticides	problème de solubilité des produits purs dans le solvant utilisé (1 laboratoire)	modification de la procédure de réalisation des étalons concentrés pour l'analyse des solutions synthétiques puis vérification et contrôle de tout le processus analytique (extraction, injection et étalonnage) (1 laboratoire).

Tableau 15 : Difficultés observées sur la justesse pour les 3 types de matrices (solution synthétique, eau alimentation, eau résiduaire) et les 4 familles testées (COHV, HAP, Chlorophénols et Pesticides)

Familles	Difficultés observées sur la solution synthétique – Justesse			Difficultés observées sur la solution eau alimentation – Justesse			Difficultés observées sur la solution eau Résiduaire – Justesse		
	Nombre/Nature des Substances concernées	Problème de justesse	Nbre Laboratoires	Nombre/Nature des Substances concernées	Problème de justesse	Nbre laboratoires	Nombre/Nature des Substances concernées	Problème de justesse	Nbre laboratoires
COHV	6 Hexachlorobutadiène, Chlorure de méthylène, 1,2 dichloroéthylène(cis), 1,1,2,2 tétrachloroéthane, 1,1 dichloroéthylène, hexachloroéthane	17,7%	3	8 1,1 dichloroéthylène - 1,2 dichloroéthylène (trans) – hexachlorobutadiène – hexachloroéthane - 1,2 dichloroéthane - 1,1 dichloroéthane - 1,1,2,2 tétrachloroéthane - chloroforme	38,9%	7	7 Chlorure de méthylène - 1,1 dichloroéthylène - 1,2 dichloroéthylène (trans) Hexachlorobutadiène – Hexachloroéthane - 1,1,2,2 tétrachloroéthane - 1,1 dichloroéthane	29,4%	5
HAP	5 anthracène - Benzo[b]fluoranthène - Benzo[g,h,i]pérylène - Benzo[k]fluoranthène - fluoranthène	11,8%	2	4 naphtalène - Benzo[b] fluoranthène - Benzo[k]fluoranthène - fluoranthène	11,1%	2	4 Naphtalène – benzo[b]fluoranthène – acénaphène - Benzo[a]pyrène	12,5%	2
Chlorophénols	5 3 chlorophénol - 4 chloro 3 méthylphénol - 2,4 dichlorophénol - 2,4,5, trichlorophénol - pentachlorophénol	22,3%	4	5 3 chlorophénol - 4 chloro 3 méthylphénol - 2,4 dichlorophénol - 2,4,5, trichlorophénol - pentachlorophénol	21,1%	5	5 3 chlorophénol - 4 chloro 3 méthylphénol - 2,4 dichlorophénol - 2,4,5, trichlorophénol - pentachlorophénol	26,3%	4
Pesticides	3 Simazine - Chlorpyriphos éthyl - Chlorpyriphos méthyl	10%	2	3 Alpha endosulfan - Alpha hexacyclohexane - Lindane	14,3%	2	/	/	/

1.2 LES DIFFICULTÉS LIÉES A LA RÉPÉTABILITÉ / FIDÉLITÉ

La **répétabilité** est l'écart entre des répétitions indépendantes, effectuées sur des prises multiples d'un échantillon homogène dans des conditions stipulées. Elle représente l'erreur aléatoire. Les conditions de répétabilité sont les conditions où les résultats d'essais indépendants entre eux sont obtenus avec la même méthode sur un matériau identique soumis à l'essai effectué dans un même laboratoire par le même opérateur utilisant le même équipement, dans un intervalle très court.

Lors de l'exploitation et de l'analyse statistique des résultats des EIL 2003 et 2004, l'INERIS détermine les valeurs de référence des matériaux d'essais et la dispersion intra-laboratoire de chaque participant et pour chaque substance. Selon la dispersion intra-laboratoire observée dans un laboratoire et pour une substance donnée par rapport à la dispersion intra-laboratoire moyenne (ensemble de tous les participants), le laboratoire sera classé comme présentant des difficultés sur la fidélité ou non.

Les principales causes des écarts observés sur la répétabilité et les actions correctives engagées par les laboratoires sont présentées dans le tableau 16. Ces difficultés ne concernent en général quelques substances par famille.

Le tableau 17 regroupe par matrice testée et par famille, les substances pour lesquelles certains laboratoires ont rencontré des problèmes de répétabilité. En général, un laboratoire ayant des difficultés pour une famille de substances sur l'extrait synthétique rencontrera également des difficultés sur les autres types de matrices testées (eau d'alimentation et eau résiduaire).

Tableau 16 : Difficultés et actions correctives mises en œuvre au sein des laboratoires pour améliorer la répétabilité

Famille	Causes des difficultés observées sur la répétabilité par les laboratoires	Actions correctives mises en œuvre afin d'améliorer les problèmes liés à la répétabilité.
COHV	multiples dilutions effectuées afin d'ajuster l'échantillon à la gamme de mesure (1 laboratoire)	optimisation des rapports de dilution (1 laboratoire)
HAP	échantillon non homogène [eaux résiduaires contenant 250 mg/l de MES] suite à la séparation de l'échantillon en deux sous échantillons (1 laboratoire)	
	perte des molécules naphtalène et acénaphène lors de l'évaporation (1 laboratoire)	contrôle de l'étape d'évaporation pour les substances acénaphène et naphtalène (1 laboratoire) suite à leur perte observée au cours de l'évaporation
Chlorophénols	erreur de calcul (1 laboratoire)	révision du mode de dilution et du mode de calcul (1 laboratoire)
	manque de maîtrise de la méthode (1 laboratoire)	optimisation et validation de la méthode de dosage (1 laboratoire)
	valeur de l'essai inférieur à la LQ de la méthode mise en œuvre (1 laboratoire)	optimisation de la Limite de Quantification de la méthode (1 laboratoire)
	utilisation d'un étalon interne ne compensant que partiellement les variations (1 laboratoire)	modification de l'étalonnage interne
Pesticides	concentration de l'étalon interne trop différente de la concentration présente dans les échantillons (1 laboratoire)	modification de l'étalonnage interne
	méthode non adaptée pour l'alachlore (1 laboratoire)	optimisation, répétition et validation d'une méthode pour l'alachlore

Tableau 17 : Difficultés observées sur la répétabilité pour les 3 types de matrices (solution synthétique, eau alimentation, eau résiduaire) et les 4 familles testées (COHV, HAP, Chlorophénols et Pesticides)

Familles	Difficultés observées sur la solution synthétique – Répétabilité			Difficultés observées sur la solution eau alimentation – Répétabilité			Difficultés observées sur la solution eau Résiduaire – Répétabilité		
	Nombre/Nature des Substances concernées	Problème de répétabilité	Nbre Laboratoires	Nombre/Nature des Substances concernées	Problème de répétabilité	Nbre laboratoires	Nombre/Nature des Substances concernées	Problème de répétabilité	Nbre laboratoires
COHV	5 1,2 dichloroéthane – 1,2 dichloroéthylène (cis), 1,1,2,2 -tétrachloroéthane, 1,1 dichloroéthane, 1,1,2 trichloroéthane	18,8%	3	7 chloroforme – 1,1 dichloroéthane – 1,1 dichloroéthylène – 1,2 dichloroéthylène – 1,1,2,2 tétrachloroéthane – tétrachloroéthylène – 1,1,2 trichloroéthane	11,8%	2	3 tétrachloroéthylène – 1,1,2 trichloroéthane - trichloroéthylène	11,1%	2
HAP	5 anthracène - Benzo[b]fluoranthène - Benzo[g,h,i]pérylène - Benzo[k]fluoranthène - naphthalène	22,2%	4	5 acénaphthène - naphtalène - Benzo[b] fluoranthène - Benzo[k]fluoranthène - fluoranthène	11,1%	2	6 acénaphthène - anthracène - benzo[a]pyrène - benzo[b]fluoranthène - benzo[g,h,i]pérylène - indéno[1,2,3-cd] pyrène	11,1%	2
Chlorophénols	2 3 chlorophénol - 2,4,5, trichlorophénol	15,8%	3	5 3 chlorophénol - 4 chloro 3 méthylphénol - 2,4 dichlorophénol - 2,4,5, trichlorophénol - pentachlorophénol	26,3%	5	4 3 chlorophénol - 4 chloro 3 méthylphénol - 2,4,5, trichlorophénol - pentachlorophénol	26,3%	5
Pesticides	6 Alachlore – atrazine – simazine – trifluraline – chlorfenvinphos – Chlorpyriphos éthyl	20%	4	3 Alpha endosulfan - Alpha hexacyclohexane - Lindane	10%	2	3 simazine – trifluraline - chlorfenvinphos	20%	4

Annexe 5

**Liste des substances présentées
dans le cadre des EIL INERIS 2003 et 2004**

Essais interlaboratoires 2003 - Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV)

HAP présentés EIL 2003	COHV présentés EIL 2003
anthracène *	1,2-dichloroéthane*
naphtalène*	chlorure de méthylène*
fluoranthène*	hexachlorobutadiène*
acénaphène	chloroforme*
benzo[a]pyrène*	1,1-dichloroéthane
benzo[b]fluoranthène*	1,1-dichloroéthylène
benzo[g,h,i]pérylène*	1,2-dichloroéthylène (cis et trans)
benzo[k]fluoranthène*	hexachloroéthane
indéno[1,2,3-cd]pyrène*	1,1,2,2-tétrachloroéthane
	tétrachloroéthylène
	1,1,2-trichloroéthane
	trichloroéthylène

* : Substance faisant partie de la liste des 33 substances prioritaires

Essais interlaboratoires 2004 – Pesticides et Chlorophénols

Pesticides Présentés EIL 2004	Chlorophénols présentés EIL 2004
Alachlore*	3 chlorophénol
alpha Endosulfan*	4 chloro 3 méthylphénol
alpha Hexachlorocyclohexane	2,4 dichlorophénol
Lindane ou	2,4,5 trichlorophénol
γ Hexachlorocyclohexane*	Pentachlorophénol*
Atrazine*	
Simazine*	
Trifluraline*	
Chlorfenvinphos*	
Chlorpyrifos éthyl*	
Chlorpyrifos méthyl*	

* : Substance faisant partie de la liste des 33 substances prioritaires

Annexe 6

Nature des matériaux d'essais envoyés par INERIS

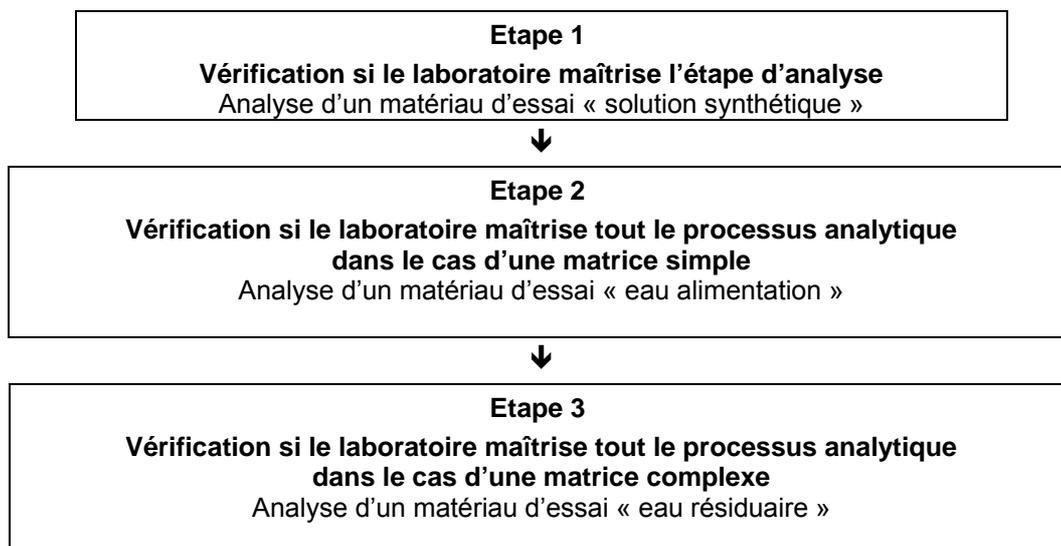
Un EIL organisé par l'INERIS englobe 3 types de matériaux d'essais. Ils sont préparés à l'INERIS, et envoyés auprès des laboratoires inscrits. Les matériaux d'essais envoyés aux participants sont contrôlés en interne (tests d'homogénéité et de stabilité).

Ces trois types de matériaux d'essais sont expédiés, dans un même colis, aux participants. L'objectif est d'évaluer les performances analytiques des laboratoires en faisant varier la matrice (difficulté croissante). Ils reçoivent :

1. Un matériau d'essai appelé « solution synthétique » préparé par l'INERIS : il s'agit d'une solution contenant les paramètres d'une même famille (ex HAP) à une concentration connue, l'ensemble étant dissout dans le solvant approprié. Il modélise le résultat de l'étape d'extraction du protocole analytique d'un échantillon d'eau, et est destiné à évaluer la comparabilité des performances des laboratoires sur l'étape d'analyse instrumentale.
2. Un matériau d'essai appelé « eau alimentation » préparé par l'INERIS : il s'agit d'une solution préparée à partir d'une eau d'alimentation (eau du robinet) contenant les paramètres à analyser à une concentration connue. Il modélise un échantillon d'eau prélevé sur site. Il est destiné à évaluer la comparabilité des performances des laboratoires de l'ensemble du processus analytique (de l'étape d'extraction d'un échantillon d'eau à l'étape d'analyse instrumentale) d'une matrice simple.
3. Un matériau d'essai appelé « eau résiduaire » préparé par l'INERIS : il s'agit d'une solution préparée à partir d'une eau résiduaire (eau chargée en MES) contenant les paramètres à analyser à une concentration connue. Il modélise un échantillon d'eau chargée prélevé sur site. Il est destiné à évaluer la comparabilité des performances des laboratoires de l'ensemble du processus analytique (de l'étape d'extraction d'un échantillon d'eau à l'étape d'analyse instrumentale) d'une matrice complexe.

Objectifs des EIL mis en place à l'INERIS

Difficultés croissantes de l'essai



Pour chaque étape, chaque laboratoire reçoit sa propre performance aux essais (répétabilité, Zscore etc...).