



Les limites de quantification : exigences réglementaires et évolutions normatives

JP. Ghestem (BRGM)

Contexte



- Directive QA QC parue en juillet 2009
 - A transposer en droit français 2 ans après parution
 - Exigences sur les limites de quantification
- Notion de Limite de quantification « floue » en France et en Europe
 - Définitions et modes de calcul variables.
 - Normes non homogènes
- Pourtant LQ : paramètre clé
 - Un élément de sélection des laboratoires dans les appels d'offre
 - Un des critères d'agrément
 - Concurrence entre laboratoires
 - Souvent élément contractuel client – laboratoire
 - Résultats souvent proches des LQ (incertitudes fortes, difficulté d'identification de tendances, ...)
 - Impact sur la déclaration de l'état ?!

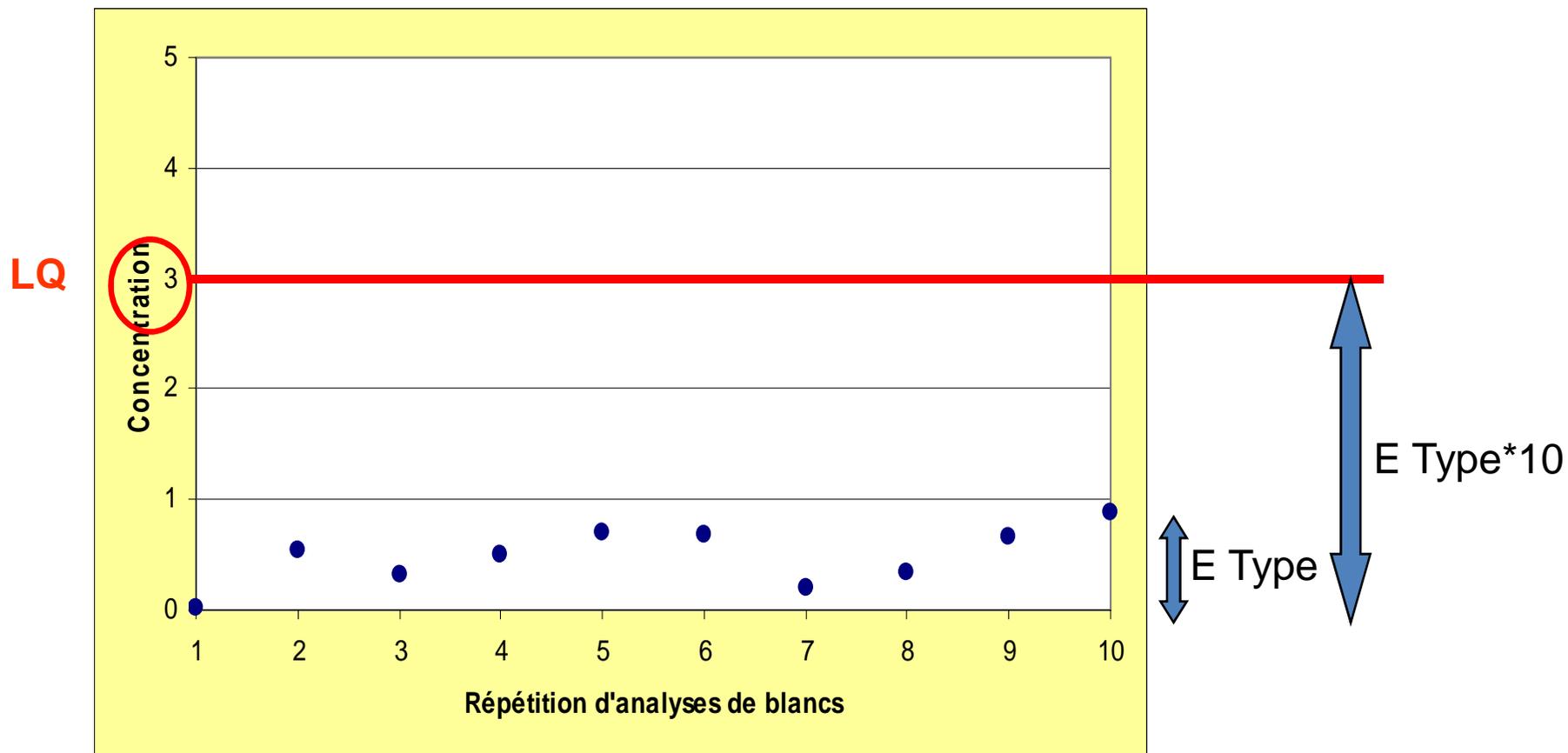
La normalisation



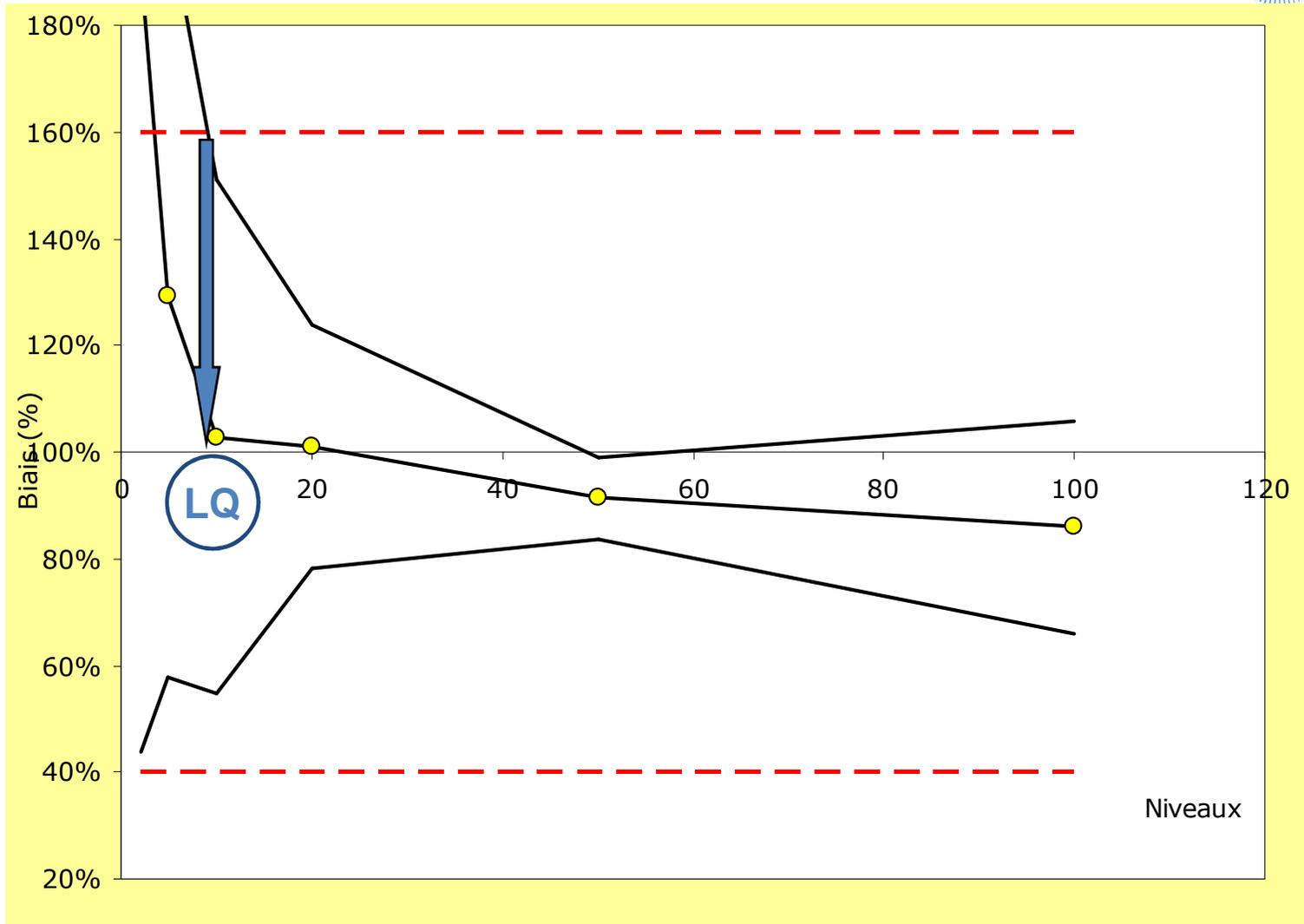
Schématiquement : deux « écoles »

- En France : normes XPT90210 (1998) et NFT 90210 (2009)
 - Exactitude définie
 - Analyses d'échantillons à matrice dopés à la LQ
 - La nouvelle version de la norme 90210 propose un nouveau mode de calcul de la limite de quantification (approche similaire)
 - Prochains changements dans les estimations des LQ dans les laboratoires (?)
- Au niveau international : norme ISO 13530 (en cours de révision)
 - Principe d'analyse de blanc ou rapport signal sur bruit
 - LQ : Multiple de la limite de détection
- Quelques définitions ou méthodes de calcul existent aussi dans certaines normes d'analyse

ISO 13530



Norme NFT90210 (2009)



Directive QAQC : définitions



- Limite de détection
 - le signal de sortie ou la valeur de concentration au-delà desquels il est permis d'affirmer avec un certain degré de confiance qu'un échantillon est différent d'un échantillon témoin ne contenant pas l'analyte concerné
- Limite de quantification
 - un multiple donné de la limite de détection pour (?) une concentration de l'analyte qui peut raisonnablement être déterminée avec un degré d'exactitude et de précision acceptable. La limite de quantification peut être calculée à l'aide d'un étalon ou d'un échantillon approprié et peut être obtenue à partir du point le plus bas sur la courbe d'étalonnage, à l'exclusion du blanc

Définition « consensuelle » (malheureusement ?!)

Objectif d'harmonisation ?

Directive QAQC : exigences



- $LQ < 30\% NQE$
- Incertitude à la NQE $\leq 50\%$
- Meilleures techniques disponibles n'entraînant pas de coût excessif
- Calcul des valeurs moyennes
 - utilisation de $LQ/2$ quand résultats inférieurs à LQ

LQ et agrément



- Dans l'arrêté de 2006, des exigences de limites de quantification ont été introduites
 - Annexe I de l'arrêté
 - $LQ < 30\% NQE$
- Peu d'exigences chiffrées sur ce point dans le cadre de l'accréditation
 - Excepté normes, accord client, revue d'offre
- L'arrêté du 29 Novembre 2006 impose le mode d'estimation de la limite de quantification
 - Norme XPT90210 (1998) - Vérification d'une LQ choisie.
 - Norme annulée
 - Prise en compte de la matrice

Conclusion



- Difficultés - Questions
 - Compatibilité de la définition de la LQ dans la QAQC avec la norme NFT90210
 - Disponibilité de méthodes répondant à $LQ < 30\% NQE$ (NQE très faibles)
 - Définir, fixer des objectifs de LQ pour toutes les substances (y compris en absence de NQE)
 - Impact de la mise en place dans les laboratoires de la nouvelle NFT90210
 - Impact des résultats $<LQ$ dans les calculs de moyenne
- Actions AQUAREF 2009
 - Recommandations pour la transposition de la directive en réglementation française (définition de la QAQC vs NFT90210, Impact sur l'évolution de l'agrément, ...)
 - Etude comparative entre les différentes approches de l'estimation de la limite de quantification
 - Développement de méthodes : mandat CEN

Mandat CEN



- Suite aux travaux CMA identification de manques de normes « DCE compatibles » pour certaines familles de substances
- Mandat donné au CEN par la DG ENV
- Développement de normes pour :
 - HAP, organoétains, PBDE, Chloroalcanes, Pesticides organochlorés
 - Prise en compte exigences QAQC et problématique des MES
- Réponse coordonnée d'AQUAREF à l'appel d'offres
 - BRGM, INERIS, LNE participeront à cette action CEN
- A réaliser (2010-2012)
 - Développements sur les phases d'extraction et d'analyse
 - Tests de validation, robustesse
 - Rédaction de la norme
 - Organisation d'essais interlaboratoires de validation

Courbe de Horwitz

