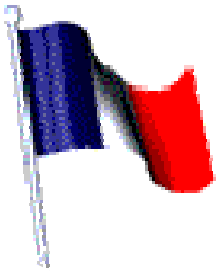
Exploitation des questions au webmaster RSDE

Accréditation
et
laboratoires étrangers

Un laboratoire accrédité à l'étranger peut-il fournir des résultats dans le cadre de l'opération RSDE ?

ACCREDI
TATION

+



Un laboratoire accrédité à l'étranger peut-il fournir des résultats dans le cadre de l'opération RSDE ?

ACCREDITATION

+

Autre pays

→

Organisme national (unique)

Un laboratoire accrédité à l'étranger peut-il fournir des résultats dans le cadre de l'opération RSDE ?

Équivalence ?

accords multilatéraux EA, ILAC, IAF

Un laboratoire accrédité à l'étranger peut-il fournir des résultats dans le cadre de l'opération RSDE ?

Liste des signataires actualisée sur le site du

, pour accéder directement à :

- la liste des organismes délivrant une accréditation équivalente à l'accréditation COFRAC en
,

- la liste des organismes délivrant une accréditation équivalente à l'accréditation COFRAC dans le

Un laboratoire accrédité à l'étranger peut-il fournir des résultats dans le cadre de l'opération RSDE ?

A vérifier toutefois :

Portée

- Groupes de paramètres
- Couples paramètres/matrices

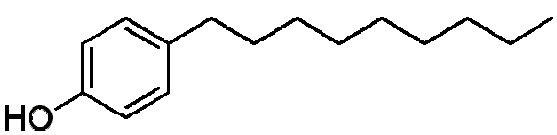
LQ

- Méthode de détermination

Exploitation des questions au webmaster RSDE

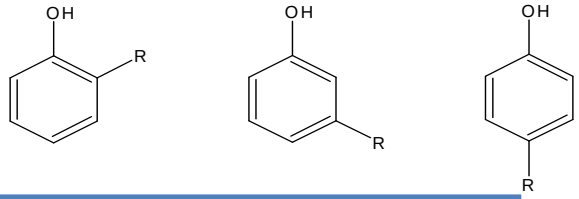
Alkylphénols :
Lesquels rechercher
LQ

Alkylphénols : lesquels rechercher



Substance de laboratoire

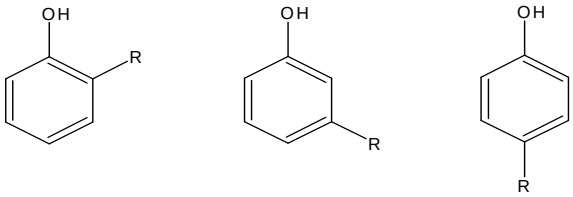
104-40-5



Substances industrielles

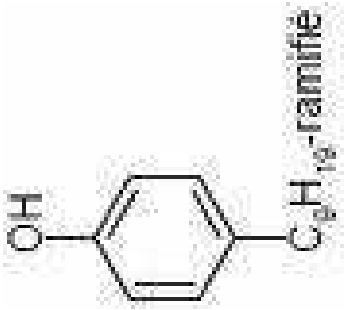
25154-52-3

Alkylphénols : lesquels rechercher



Chaine linéaire ?

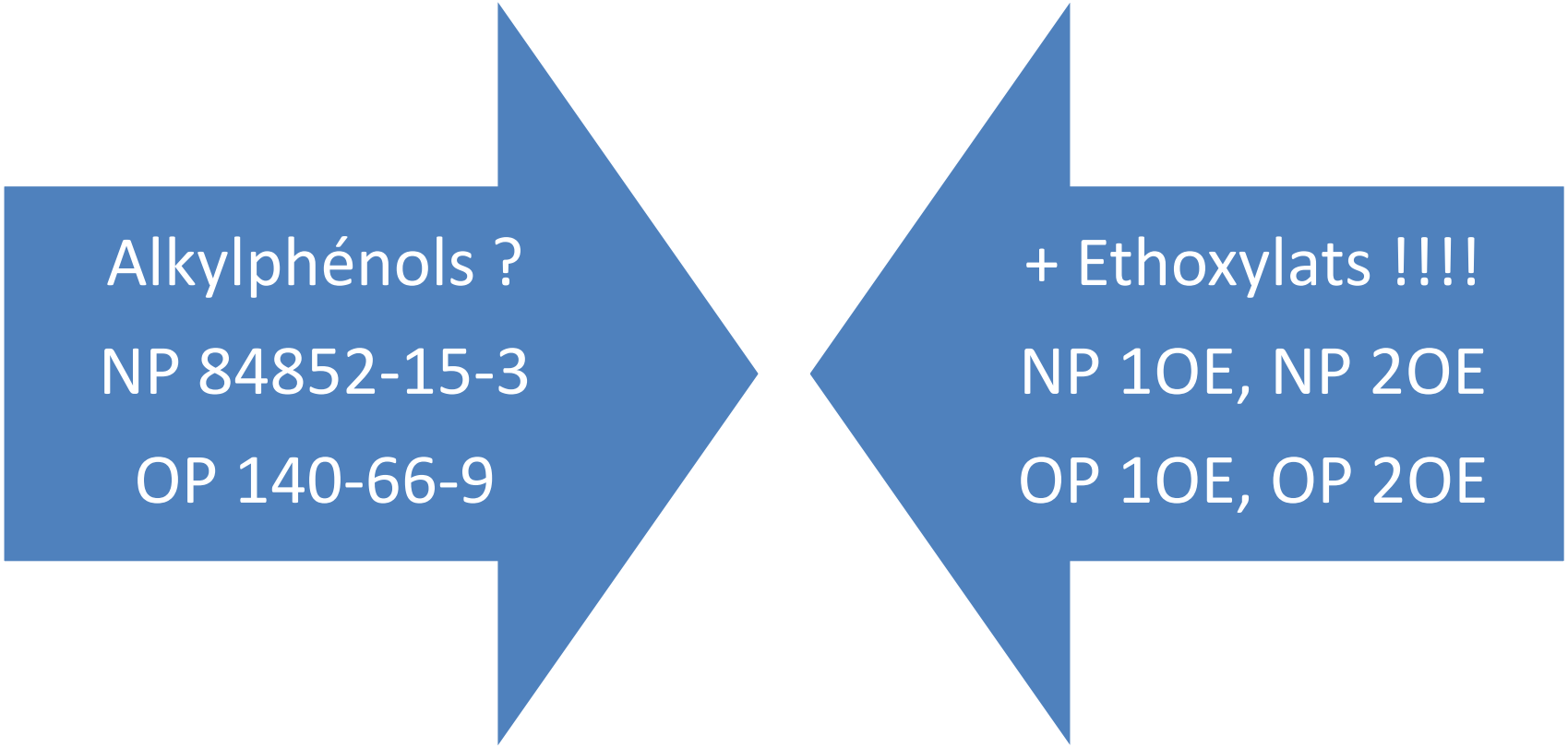
25154-52-3



Chaine ramifiée !

84852-13-3

Alkylphénols : lesquels rechercher



http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/note-information-concernant-les-codes-cas-du-nonylphenol

Alkylphénols : LQ

- normes ISO 18857 (Eaux non filtrées) :
  - ISO 18857-1 : AKP, LLE/GC/MS, applicable aux eaux résiduaires dans une plage de concentration de 0,1 µg/l à 50 µg/l
  - ISO 18857-2 : AKP + AKPOE, SPE/GC/MS applicable aux eaux de surface contenant de 0,05 à 0,4 µg/L de substances, et jusqu'à 500 mg/L de MES sans modification de protocole.
- Performance sur rejets ? Avis d'un laboratoire (3ème témoignage)

Exploitation des questions au webmaster RSDE

Limites de quantification et de détection : textes de référence, spécificité des eaux de rejets

LQ

- France : Norme NF T90-210 (2009) :
  - LQ = [C] / incertitude dans des conditions de fidélité intermédiaire ≤ 60%
  - Valeur vérifiée en matrice (2ème Témoignage)
- Ailleurs : convergence en cours, via ISO
  - Appellation LOD « limit of determination » fréquente dans les textes réglementaires étrangers, en particulier pour les méthodes imposées « LOD MRLs »

LD : pourquoi ?

- France : pas de définition normalisée, concentrer l'effort sur la mesure.
- Pourquoi un retour de la LD ?

RSDE-2

  - 3 x non détecté = suspension du suivi

???? Non détecté??? ≠ < LQ

  - Nécessité de réintroduire la notion de LD, à définir par chaque laboratoire

LD : quoi ?

- **Série des normes NF ISO 11843** :
  - Limite de détection : [C] d'analyte minimum qui conduira à la conclusion que le matériau n'est pas un blanc avec une probabilité(1-β), *(NF ISO 11843-1, §11 + annexe A1)*
- **limite de détection** : terme habituellement réservé à la **réponse du détecteur**
  - Méthode complète appliquée à un échantillon : LQ
  - ? LD : non quantifiable avec une incertitude acceptable

LD : comment ?

- ISO 11843-2 :
  - étalonnage linéaire,
  - loi N,
  - écart-type résiduel = k ou =ax+b

Étude d'un échantillon à bas niveau vs. blanc

- ISO 11843-3 :
  - sans étalonnage,
  - loi N,
  - écart-type résiduel = k ou =ax+b

Étude du blanc

LD : comment ?

- Les valeurs de blanc normalement distribuées (Pr FD ISO/TS 13530, Guide Sanco, guide EURACHEM)

$$x_{LD} = 3\, s_0 + x_{Bl}$$

  - Estimation de s_0 basée sur ≥ 5 déterminations en double complètes indépendantes de la concentration en analyte dans un blanc de matrice type ou un matériau de faible niveau, sans rejet de résultats nuls ou négatifs.
  - Si le blanc est soustrait, $x_{LD} = 3\, s_0$

LD : comment ?

rapport signal sur bruit

(Guide SANCO, Pr FD ISO/TS 13530, ….)

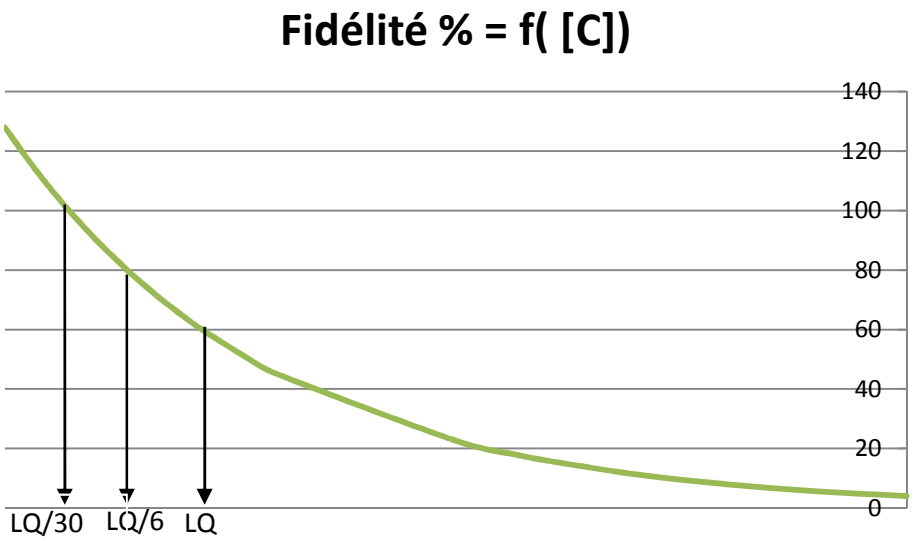
- La limite de détection x_{LD} est définie comme la concentration de l'analyte à un rapport signal/bruit S/N = 3 après correction du blanc si possible.

LD : comment ?

- Modèle d'Horvitz :

$$CV_R = 2^{(1-0{,}5\log[C])}$$

$$Fidélité = 2^{(2-0{,}5\log[C])}$$



http://www.aquaref.fr/system/files/58049+-+Rapport+LQ_0.pdf

[C]	Fidélité (%)
3 LQ	*50*
LQ	60
LQ/3	71
LQ/6	79
LQ/15	91
LQ/30	100

LD : combien ?

LD : notion réintroduite pour diminuer le coût de la surveillance initiale

Risque accepté par le laboratoire

Intervention de Bénédicte Lepot

Exploitation des questions au webmaster RSDE

250 mg/L
limite chargée de sens ?

250 mg/L : pourquoi ?

- RSDE-1 : 500 mg/L
- RDSE-2 : 250 mg/L

Un pas dans la bonne direction

Où s'arrêtera-t-on ?

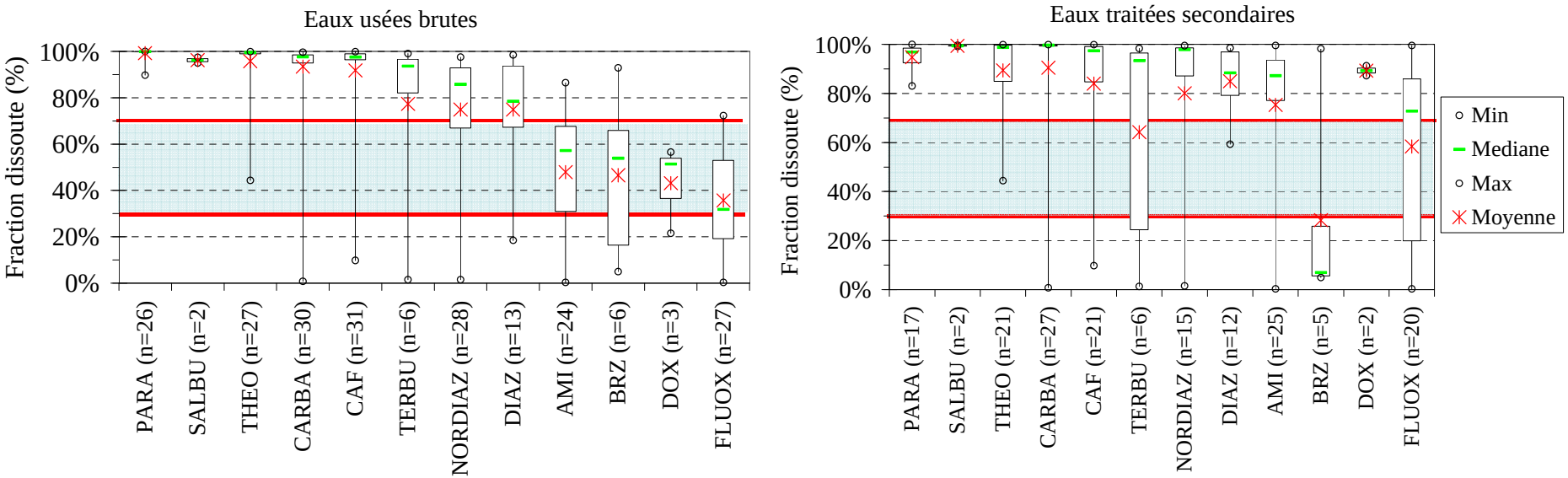
250 mg/L : ?

- Substances apolaires :
  - SCCP : 200 mg/L (ISO/DIS 12010)
  - HAP :
    - ELL : 150 mg/L si extraction répétée 3 x (INERIS)
    - ELS Speedisks : 750 mg/L (IWW)
  - PCBs et pesticides OC : 50 mg/L (ISO 6468)
  - Atrazine et all. : 5O mg/L (ISO 10695)
  - Phtalates : 10 g/L (EPA method 3535)
- MES & COD

Substances polaires

Substances pharmaceutiques – Programme AMPERES (ISM-LPTC/CEMAGREF/CIRCEE)

Oestrogènes : > 87% sous forme dissoute.



Substances semi-polaires

Autres Substances –
Programme AMPERES (ISM-LPTC/CEMAGREF/CIRCEE) in TSM

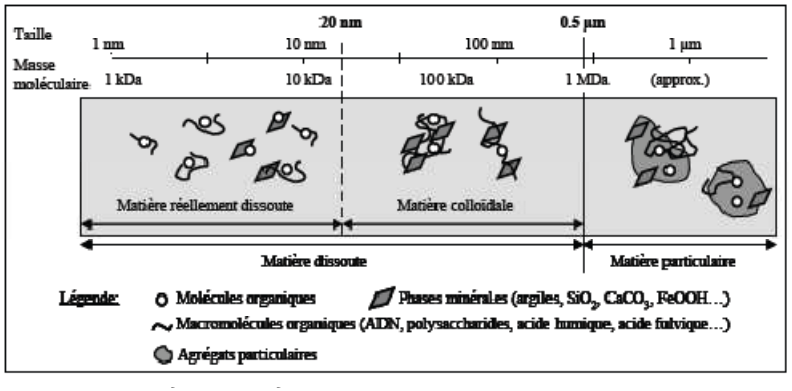
PARTITION DANS LES EAUX USEES BRUTES et TRAITEES - DONNEES PROJET AMPERES

n/a = Non calculable

Composé	Famille	DCE	Partition : concentration dissoute / total (%) EAUX RESIDUAIRES BRUTES						EAUX RESIDUAIRES TRAITEES SECONDAIRES					
			Moyenne	RSD (%)	Min	Max	n	Fréquence de calcul	Moyenne	RSD (%)	Min	Max	n	Fréquence de calcul
Triclosan	Biocide, phénol		27%	143%	0%	91%	5	15%	74%		74%	74%	1	3%
DEHP	Phtalates	SP	45%	48%	5%	96%	31	91%	44%	35%	14%	73%	26	87%
Chlorpyrifos	Pesticide organophosphoré	SP	53%	44%	28%	74%	3	9%	n/a				0	0%
tributyl phosphates	Autres		71%	20%	51%	85%	7	21%	70%		70%	70%	1	3%
Benzothiazoles	Autres		78%	9%	63%	89%	19	56%	68%	25%	36%	88%	12	40%
4-tert-butylphénol	Alkylphénols		93%	7%	79%	99%	9	26%	n/a				0	0%
4-NP (Nonylphenols)	Alkylphénols	SP	50%	55%	10%	100%	33	97%	63%	46%	5%	98%	26	87%
4-t-OP (Octylphenols)	Alkylphénols	SP	56%	64%	4%	100%	13	38%	64%	65%	23%	100%	4	13%
4-NP1EO	Alkylphénols		42%	69%	5%	92%	32	94%	71%	32%	13%	98%	26	87%
4-NP2EO	Alkylphénols		38%	84%	2%	97%	30	88%	72%	35%	15%	99%	25	83%
acides alkylphenol -polyethoxy-phenoxyacetiques	Alkylphénols		60%	51%	2%	99%	19	56%	92%	12%	61%	100%	24	80%

Partition :

- facteurs d'influence :
  - Spécifiques des milieux : MES, COD,



Autres facteurs d'influence (biblio) : pH, force ionique, salinité, pKa (logD)

à paraître : Rapport AQUAREF 2010 sur l'applicabilité des méthodes d'analyse aux eaux chargées

MES :

- une limite encore incomplètement explorée
- d'autres facteurs d'influence
- une philosophie en cours de construction
    - 1er témoignage