

RAPPORT FINAL

Convention ONEMA-LNE n° 1187/08 - Document DMSI/1 - Page 1/21

Programme AQUAREF 2008

DISPONIBILITE DES MATERIAUX DE REFERENCE FACE AUX BESOINS DE LA REGLEMENTATION EUROPEENNE ET A CEUX DES LABORATOIRES

Rédacteur : Guillaume LABARRAQUE

Février 2009

**La reproduction de ce document n'est autorisée que sous sa forme intégrale
Il comporte 21 pages**

Disponibilité des matériaux de référence face aux besoins de la réglementation européenne et à ceux des laboratoires

Titre : Disponibilité des matériaux de référence face aux besoins de la réglementation européenne et à ceux des laboratoires

Auteur : Laboratoire National de métrologie et d'Essais

Sujet (mots-clés) : matériaux de référence, inventaire, base de données, essais aptitude

Résumé : Etat des lieux des matériaux de référence disponibles et manquants vis-à-vis de la liste des substances prioritaires de la directive cadre eau et proposition d'une solution alternative en attendant le comblement des besoins.

Diffuseur : AQUAREF

Contributeurs :

Date de publication : 2009-02-01

Type : Texte

Format : .pdf

Identifiant :

Langue : FR

Couverture géographique :

Couverture temporelle :

Droits d'usage : domaine public

URL :

RESUME DE L'ETUDE

Afin de clarifier la question des matériaux de référence, le Pôle Chimie et Biologie du Laboratoire National de métrologie et d'Essai (LNE), membre du consortium AQUAREF, et spécialisé en métrologie chimique, a réalisé un état des lieux des matériaux disponibles en regard à la liste des substances prioritaires des directives DCE. Le but de ce travail est de proposer une stratégie de comblement des besoins, qui fera l'objet d'une note spécifique à part.

Le présent rapport explique ce qu'est un matériau de référence, les différences entre composition, son rôle et comment il se fabrique, puis présente les principaux producteurs de matériaux de référence, les banques de données qui les gèrent, avant de dresser l'inventaire des substances listées par les directives DCE pour lesquelles il n'existe pas ou partiellement des matériaux de référence pour les différentes matrices entrant dans la surveillance de l'état chimique des eaux.

Principaux résultats :

1 / Les 4 métaux inclus dans la liste des 33 substances (n°6, 20, 21 et 23) disposent de nombreux MRC avec les particularités suivantes :

- En ce qui concerne les MRC à matrice, il existe un certain nombre de matériaux d'eau certifiés pour les composants majeurs et / ou pour les éléments traces dans des eaux souterraines – eaux de surface – eaux résiduaires – eaux de mer, producteurs NIST, NRCC, IRMM-BCR,
- Pour les sédiments et biotes, des MRC sont également disponibles.

Cependant ces MRC sont très insuffisants pour couvrir l'ensemble des matrices naturelles du milieu aquatique et peu d'entre eux sont adaptés aux nouvelles NQE.

On peut noter que pour l'analyse élémentaire certains projets de certification de MR sont déjà en cours afin de satisfaire à la nouvelle directive européenne sur l'eau (IRMM – BCR).

2/ Pour des raisons de stabilité, adsorption, dégradation des molécules..., il n'existe pas de MRC sous forme liquide, eaux, contenant les polluants organiques prioritaires. Quelques alternatives sont proposées, cartouches SPE, extraction liquide/liquide (EAQC-WISE 2006) mais elles impliquent une séparation partielle des composés de la matrice.

L'utilisation de pastilles contenant les micro polluants que l'on ajoute à des eaux naturelles permettent d'avoir un « pseudo effet de matrice » pour les interférents mais il se peut que les inter-actions analytes-matrice ne soient pas correctement reconstituées.

Face à ce manque de MRC d'eaux, la plupart des laboratoires dopent, avec les composés d'intérêt, les échantillons d'eau immédiatement après leur prélèvement, pour en faire des « *matériaux maison* ». Comme pour les solutions étalons mono-élémentaire (inorganique), la pureté des solutions dopantes n'est pas forcément établie.

En revanche pour les matrices solides (sédiments, biotes) quelques MRC sont disponibles pour les HAP et pesticides.

Pour 19 substances de la liste des directives DCE (celles qui n'apparaissent pas dans les tableaux suivants, métaux exclus) les MRC existent en nombre (consulter le rapport EAQC-WISE pour les références exactes et les concentrations proposées).

Concernant certaines molécules de la liste des substances prioritaires il n'existe aucun matériau certifié que ce soit pour des solutions de substances pures ou des matériaux à matrice, cf. tableau.

Ces informations sont issues du rapport EAQC-WISE (D15 : final report on existing AQC tools and RMs et D18 recommandations for gaps) après une certaine mise à jour car quelques nouveaux MRC ont été récemment mis sur le marché.

Ce tableau compile l'existence ou non de matériaux de référence certifiés, MRC : à ne pas confondre avec les solutions étalons faites à partir de produits chimiques habituellement utilisés dans les laboratoires (ces solutions faites par le laboratoire utilisateur sont différentes des solutions commercialisées pour le calibrage des appareils de mesures).

Substances et n° de l'annexe I de la DCE 2008/105/CE	Composés purs et/ou solutions certifiés, existants ?	MRC à matrice, existants ?
(n° 1) Alachlore	oui (SRM 3070, NIST)	non
(n° 5) Diphényléthers bromés	non	non
(n° 6b) Tétrachlorure de carbone	oui (SRM 3006, NIST)	non
(n° 7) Chloroalcanes C10-C13	non	non
(n° 8) Chlorfenvinphos	non	non
(n° 9) Chlorpyrifos	non	non
(n° 9b) Aldrine	non	non
(n° 9b) Endrine	oui (SRM 2275, NIST)	non
(n° 9b) Isodrine	non	non
(n° 10) 1-2 Dichloroéthane	oui (7332-96, GUP TSIKV Russie – SRM 3012, NIST)	non
(n° 11) Dichlorométhane	non	non
(n° 12) DEHP	non	non

Substances et n° de l'annexe I de la DCE 2008/105/CE	Composés purs et/ou solutions certifiés, existants ?	MRC à matrice, existants ?
(n° 14) Endosulfan	oui (SRM 3069 et 2275, NIST)	non
(n° 17) Hexachlorobutadiène	non	oui (EC2, EC3, NRC, sédiment)
(n° 24) Nonylphénol	non	non
(n° 25) Octylphénol	non	non
(n° 27) Pentachlorophénol	non	oui (BCR 530, IRMM-BCR sédiment – BCR 524 et 529 IRMM – BCR sols)
(n° 29b) Tétrachloroéthylène	oui (SRM 3010, NIST)	non
(n° 29t) Trichloroéthylène	non	non
(n° 30) Tributylétain	non	oui (BCR 462 et 646, IRMM-BCR sédiment – HIPA-1, PACS-1, PACS-2, SOPH-1, NRC sédiments)
(n° 31) Trichlorobenzène	non	oui (EC-2 et EC-8, NRC sédiments)
(n° 32) Trichlorométhane	oui (7288-96 GUP TSIKV – SRM 1369 NIST)	non
(n° 33) Trifluraline	non	non

La conclusion de cet inventaire est que seulement 10% des besoins seraient couverts par des matériaux de référence, et donc que la disponibilité actuelle n'est pas suffisante pour assurer la traçabilité de l'ensemble des analyses chimiques pour le domaine de l'eau. Ceci est plus marqué pour les composés organiques en raison d'un problème de stabilité des solutions aqueuses.

Mais le critère coût de production d'un matériau de référence avec toutes les études qui sont à faire avant de le déclarer apte est un élément frein à un rapide comblement des besoins, et qui passera probablement par une étape d'essais collaboratifs, dans le cadre d'une stratégie à mettre en place au niveau européen et international.

Ce constat factuel ayant été fait, il faut maintenant examiner comment améliorer la disponibilité en MRC, dans les différents compartiments du milieu aquatique.

C'est pour apporter des éléments de réponse à cette situation qu'une note de stratégie va être rédigée afin d'avancer quelques propositions à étudier entre les instituts d'AQUAREF et l'ONEMA, pour établir un plan d'action au niveau européen.

Ce rapport a été réalisé au titre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2008 dans le cadre du partenariat ONEMA – LNE 2008, au titre de l'action 3.1 «Analyse et amélioration des pratiques des opérateurs (prélèvements et analyses)» du domaine «chimie AQUAREF».

Suite du rapport page suivante

INTRODUCTION

La directive 2000/60/CE [1] puis la directive 2008/105/CE [2] imposent aux Etats Membres des normes de qualité environnementales pour une liste établie de substances dites prioritaires (au nombre de 33) et de certains autres polluants.

Ces substances ont été choisies dans le cadre de la stratégie de lutte contre la pollution de l'eau, au niveau communautaire et la première liste a été établie par la décision n°2455/2001/CE, pour que les Etats membres mettent en œuvre les actions nécessaires pour réduire ou supprimer ces substances en agissant à la source des émissions et rejets dans les eaux de surface.

Les mesures qui seront effectuées au cours du temps en des points définis dans l'ensemble des masses d'eaux du territoire national, appelés stations du réseau national de mesure, mais aussi en d'autres points, doivent être de qualité suffisante pour être exploitables. Cette notion de qualité suffisante signifie que l'ensemble du protocole mis en place pour accéder au résultat de la mesure d'une substance donnée est maîtrisé, et que chaque résultat peut être tracé à une référence reconnue au niveau communautaire, voire international.

Les laboratoires français d'analyses chimiques exercent leur activité liée aux analyses des eaux sous accréditation par le Comité Français d'Accréditation (COFRAC), à laquelle s'ajoute un agrément ministériel en application de l'arrêté du 27/11/2006 (complétés par les arrêtés de 2007 et de 2008).

Dans le cadre de leur accréditation, le référentiel ISO/CEI 17025 impose que soient mis en œuvre les outils suivants pour démontrer la maîtrise de leur prestation et son niveau de qualité :

- Utilisation de méthodes analytiques robustes et validées ;
- Utilisation des matériaux de référence certifiés s'ils existent ;
- Participation à des essais d'inter comparaison entre laboratoires (dits essais collaboratifs) ;
- Détermination de ses incertitudes, méthode par méthode et substance par substance (au niveau de concentration qui est requis) ;
- Tenir à jour des dossiers d'équivalence entre méthodes si nécessaire.

Pour répondre aux exigences du référentiel, les laboratoires doivent disposer de méthodes d'analyse fiables et qui puissent assurer la traçabilité des résultats et donc leur comparabilité.

[1] Directive 2000/60/CE du 23/10/2000, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

[2] Directive 2008/105/CE du 16/12/2008, établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.

SOMMAIRE

RESUME DE L'ETUDE	3
1. NOTION DE TRAÇABILITE	9
2. DEFINITION DES MATERIAUX DE REFERENCE	5
3. ROLE DES MATERIAUX DE REFERENCE	6
4. LES PRODUCTEURS DE MATERIAUX DE REFERENCE	6
5. LA BANQUE DE DONNES COMAR (CODE D'INDEXATION DES MATERIAUX DE REFERENCE)	8
6. INVENTAIRE DES MRC PRESENTS SUR LE MARCHE DE L'ENVIRONNEMENT	9
6.1.DOMAINE INORGANIQUE	15
6.1.1 Analyses élémentaires	9
6.1.2. Analyses de spéciation	10
6.1.3. Mesures électrochimiques	11
6.2.DOMAINE ORGANIQUE	17
6.2.1. Substances prioritaires	12
6.2.2. Autres polluants	13
6.3.POLLUANTS EMERGENTS	19
7 CONCLUSION	21

1. NOTION DE TRAÇABILITE

Toute prise de décision en regard d'une réglementation, directive cadre eau par exemple, repose sur la connaissance et l'échange d'informations, elles-mêmes très souvent basées sur les résultats de mesures obtenues dans des laboratoires. Ces mesures doivent être comparables et donc traçables à la même unité. Etablir et démontrer la traçabilité des mesures est une tâche délicate car cette notion reste encore peu claire pour beaucoup de laboratoires.

Il existe trois types de traçabilité :

- La traçabilité matière qui concerne l'historique de la fabrication du lot d'un produit,
- La traçabilité documentaire qui permet de retrouver les procédures, certificats...,
- La traçabilité métrologique qui permet d'assurer que l'unité du résultat est universelle, celle du Système International S.I.,

En chimie, l'unité primaire est la mole pour laquelle il n'existe pas d'étalon de référence comme pour les grandeurs physiques. Ce raccordement peut être assuré en analyse physico-chimique par les matériaux de référence.

2. DEFINITION DES MATERIAUX DE REFERENCE

La terminologie concernant les matériaux de référence doit être encore clarifiée. Les définitions les plus consensuelles sont données dans le Guide ISO REMCO (ISO référence materials committee) :

- Matériau de référence (RM) : *matériau ou substance dont une (ou plusieurs) valeur de la propriété est suffisamment homogène et bien définie pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux matériaux,*
- Matériau de référence certifié (MRC) : *matériau de référence, accompagné d'un certificat, dont une (ou plusieurs) valeur de la propriété est certifiée par une procédure qui établit son raccordement à une réalisation exacte de l'unité dans laquelle les valeurs de la propriété sont exprimées et pour laquelle chaque valeur certifiée est accompagnée d'une incertitude à un niveau de confiance indiqué.*

Dans le domaine de l'analyse physico-chimique on distingue plusieurs types de matériaux de référence :

- Substances pures caractérisées par la pureté ou la présence d'impuretés (de quantité connue),
- Solutions étalons (commerciales) utilisées pour le calibrage des appareils de mesures,
- Matériaux de référence à matrice, MRC, caractérisés pour la composition de constituants majeurs, mineurs ou traces.

On entend par matrice, l'ensemble des composés majoritaires qui forment l'échantillon lui-même, eaux, sédiments, biotes. Les résultats d'analyse sont très dépendants de la matrice car elle peut influencer la phase d'extraction des substances organiques ou l'atomisation des éléments dans une source d'ionisation par exemple un plasma à couplage inductif (ICP-OES ou ICP-MS). Ces MRC sont en général des échantillons réels préparés à partir de matrices qui sont proches des échantillons « inconnus » à analyser et qui contiennent les composés d'intérêt ou de manière synthétique en dopant une matrice par les composés.

D'autres classes sont aussi rencontrées : matériaux secondaires, et matériaux de travail « maison ». Ceux ci sont préparés par les laboratoires d'analyse eux même qui les utilisent non pas pour évaluer leur justesse mais plutôt comme échantillon de contrôle de dérive dans le temps.

3. ROLE DES MATERIAUX DE REFERENCE

Les matériaux de référence sont des outils importants pour confirmer l'identité d'un analyte en s'assurant que c'est bien celui recherché et libre d'interférence, pour le calibrage des instruments de mesure et la validation des méthodes.

Ils sont aussi une des composantes les plus importantes d'un système d'assurance qualité même si leur utilisation n'est pas encore tout à fait clairement prescrite malgré la parution du guide ISO 33. Le rôle des matériaux de référence dans la validation des méthodes est essentiel car ils permettent d'estimer le biais c'est à dire la différence entre la valeur mesurée et la valeur vraie dans les limites de l'incertitude.

Mais un matériau de référence ne convient que pour un composé dans un milieu particulier, voire à un niveau de concentration donné et il faut donc le choisir, s'il existe, d'une manière rigoureuse et en adéquation avec les échantillons à analyser.

A titre d'exemples, l'utilisation d'un MRC de sols pour valider une méthode d'analyse de substances en faibles teneurs dans des sédiments n'est pas judicieuse car les matrices sont différentes. A un degré moindre, effectuer l'analyse d'un sédiment collecté dans un estuaire à l'aide d'un MRC de sédiment de lac ne permettra pas d'assurer un raccordement très sûr des analyses car les substances polluantes et leurs teneurs peuvent être différentes.

Une parfaite adéquation entre échantillons à analyser et MRC est très difficile à obtenir et compte tenu de la grande diversité des analyses ne serait ce que dans le domaine de l'environnement, des compromis devront être faits par le chimiste analyste en fonction de la concentration du mesurande, la matrice dans laquelle il se trouve, le taux de dilution de l'échantillon etc....

4. LES PRODUCTEURS DE MATERIAUX DE REFERENCE

Les principaux producteurs de matériaux de référence certifiés à matrice sont essentiellement des laboratoires nationaux de métrologie et des centres de recherche.

En Europe se sont principalement l'IRMM-BCR¹, le BAM², le LGC³ et l'AIEA⁴. La politique de production de MRC du LNE va s'étendre ces prochaines années de plus en plus vers le domaine de l'environnement. En dehors de l'Europe, les principaux instituts producteurs sont le NIST⁵ (USA), le NRCC⁶ (Canada), le NIES⁷ (Japon) et le NIM⁸ (Chine).

Produire un MRC à matrice est très coûteux car cela nécessite du temps. Pour certifier un matériau de référence, il convient d'effectuer les étapes suivantes :

- effectuer des tests préliminaires de faisabilité si le matériau est nouveau et peu connu,
- prélever le lot de matériau et l'analyser d'une manière semi-quantitative pour vérifier qu'il est en bon accord avec l'objectif visé et d'envisager si nécessaire un dopage des substances considérées,
- réaliser une répartition du lot et sa mise en flacons,
- effectuer des tests d'homogénéité intra et inter flacons,
- réaliser les tests de stabilité dans le temps à différentes températures,
- caractériser les substances considérées par des comparaisons inter-laboratoires, en général une dizaine d'experts, ou une méthode de référence primaire.⁹

Note : « Une méthode de référence primaire est une méthode ayant les plus hautes qualités métrologiques dont toutes les étapes sont décrites et comprises, pour laquelle un bilan complet d'incertitudes peut être établi en référence aux unités du S.I. et dont les résultats ne font pas référence à la mesure de la quantité de matière d'un étalon de même nature du mesurande pour mesurer un analyte dans un échantillon » (Bureau International des Poids et Mesures - Comité Consultatif pour la Quantité de Matière, 1995, 1, 38p).

Les méthodes de mesures de la quantité de matière identifiées par le CCQM comme ayant le potentiel pour être considérées comme une méthode primaire sont :

- la dilution isotopique par spectrométrie de masse (DI-MS),
- la coulométrie,
- la gravimétrie,
- la titrimétrie,
- (l'activation neutronique, en discussion actuellement).

¹ Institut for Reference Materials and Measurements

² Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung, Berlin : organisme public allemand pour l'étude des matériaux

³ Laboratory Government Chemistry

⁴ Agence Internationale de l'Energie Atomique

⁵ National Institut of Standard and Technology

⁶ National Research Council Canada

⁷ National Institut for Environment Studies

⁸ National Institut of Metrology

⁹ « Symposium CCQM sur les méthodes primaires, Avril 2000 – BIPM »

- établir l'incertitude associée à la valeur de chaque propriété avec son niveau de confiance,
- émettre un certificat d'analyse.

Produire un MRC implique une infrastructure et des équipements adaptés : salle blanche et pour les échantillons solides des broyeurs, tamiseurs et répartiteurs. Des robots pour l'extraction des composés organiques sont également nécessaires. Le stockage représente aussi un coût car il nécessite de la place et des armoires réfrigérées pour les matériaux fragiles. Tout MRC doit être suivi au cours du temps ; l'IRMM-BCR contrôle un tiers de ses matériaux par an.

En prenant l'exemple d'un MRC de pesticides produit par le LNE la répartition des coûts peut être représentée schématiquement, figure n° 1 :

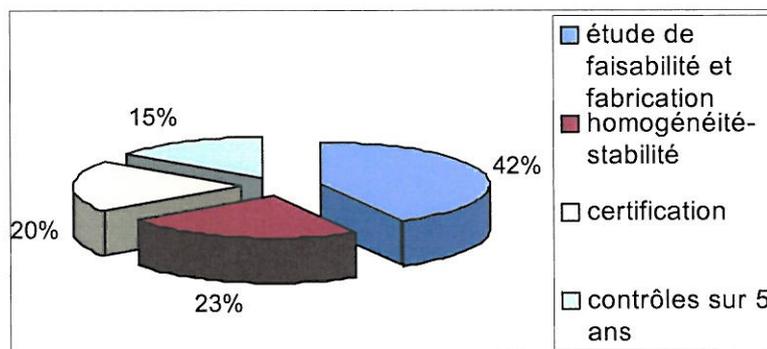


Figure n° 1 : Répartitions des coûts d'un MRC de pesticides

Le contrôle sur 5 ans mentionné dans cet exemple dépend de la taille du lot produit et de l'estimation de vente annuelle du matériau.

Restent enfin la promotion et la commercialisation des matériaux à des prix de vente accessibles pour les laboratoires d'analyse. L'ensemble des producteurs s'accordent à dire que cette activité n'est pas lucrative surtout lorsque le matériau a une durée de vie limitée, comme une eau par exemple, mais qu'elle relève plutôt de la **mission de service public** !

A titre d'exemple, le MRC de pesticides (dix herbicides, kit de 2 ampoules et 3 cartouches SPE) produit récemment par le LNE a coûté, en tenant compte uniquement du temps passé à cette certification, environ 20 000 € avec un prix de vente unitaire de 330 €.

Les éléments moteurs qui poussent au développement de nouveaux matériaux de référence sont essentiellement :

- L'introduction de l'assurance qualité dans les laboratoires avec l'arrivée du référentiel ISO 17025 et la diffusion de nouveaux guides ISO sur les matériaux de référence,
- Les législations qui favorisent par le biais de l'assurance qualité, la demande en MRC. La nouvelle directive européenne sur l'eau, 2008/105/CE, devrait inciter les producteurs à développer des matériaux à des niveaux de teneurs proches des Normes de Qualité Environnementales, NQE, pour les polluants prioritaires et émergents.

Les producteurs accrédités doivent respecter les exigences de qualité décrites dans les guides ISO 34 et ISO 35. En Europe, un label de qualité a été créé par le BAM, l'IRMM et le LGC pour la production de matériaux de référence avec pour sigle E.R.M., European Reference Material (www.erm-crm.org). Tout laboratoire européen de métrologie, ou laboratoire désigné en regard de l'agrément de reconnaissance mutuel CIPM-MRA¹⁰, et producteur de MRC en respectant le guide ISO 34 peut se prévaloir de ce logo de qualité.

5. LES BANQUES DE DONNEES DE MATERIAUX DE REFERENCE

COMAR (COde d'indexation des MATériaux de Référence)

Cette banque de données a été créée vers les années 1970 par le LNE dans le cadre d'une action concertée au niveau international. COMAR a pour rôle d'assister les laboratoires pour définir et trouver les matériaux de référence certifiés dont ils ont besoin.

Actuellement la gestion de la banque de données est assurée par le BAM. Elle est accessible gratuitement sur le site internet : www.comar.bam.de.

En consultant la base, les utilisateurs ont accès directement aux coordonnées du producteur et à une description détaillée des matériaux.

Il y est recensé \approx 15 000 MRC produits par plus de 350 producteurs d'environ 25 pays différents pour tous les types d'activités.

Le secteur de l'environnement représente \approx 13 % des MRC enregistrés dans cette banque de données, cf. figure n° 2 :

¹⁰ Comité International des Poids et Mesures – Mutual Recognition Arrangement

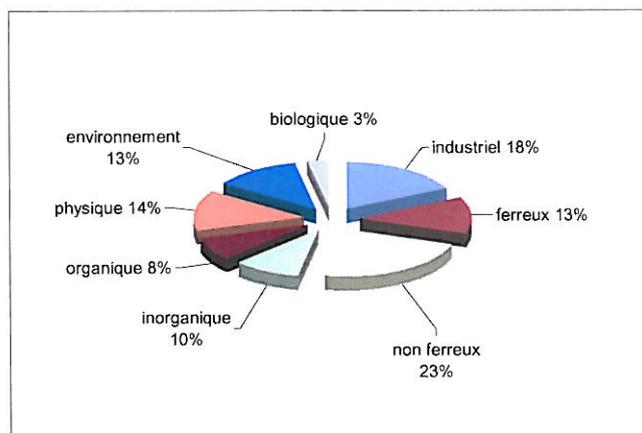


Figure n° 2 : COMAR : Répartition des MRC par secteurs d'activité

Un coordinateur national par pays producteur, en général l'institut national de métrologie, a la responsabilité de gérer les informations.

A partir des contacts, au niveau national, entre les producteurs (catalogues, certificats, ...) et le coordinateur, les informations sont extraites et uniformisées sur la base de descriptions et de mots clés communs.

Le coordinateur national, LNE pour la France, a la charge d'alimenter la base de données qui lui est propre et d'en assurer la mise à jour régulièrement.

VIRM (Virtual Institute Reference Materials)

A travers son site WEB, VIRM offre une large palette d'outils utiles en matière de Matériaux de Référence et de Contrôle Qualité. Le site internet de l'Institut Virtuel est l'élément clé qui lie les membres de VIRM. Il offre de grandes possibilités de recherche (personnes, projets, matériaux de référence, etc.). Il est l'outil privilégié pour la dissémination des informations (www.VIRM.net). Les membres et adhérents ont un accès illimité aux parties communes du site et aux lettres fournissant de l'information aux utilisateurs et producteurs de Matériaux de Référence (MR).

6. INVENTAIRE DES MRC PRESENTS SUR LE MARCHÉ DE L'ENVIRONNEMENT

En regard de la liste des polluants prioritaires, un état des lieux des MR disponibles a été établi sur la base de réflexions menées lors des réunions du Comité Consultatif pour la Quantité de Matière du BIPM et de différents projets européens, EA-QC WISE¹¹, et NORMAN¹².

¹¹ European Analytical Quality Control in support of the water framework directive via the Water Information System for Europe, 2006 – www.eaqc-wise.net

¹² Network of reference laboratories and related organisations for monitoring and bio-monitoring of emerging environmental pollutants , 2006 - www.norman-network.com

6.1. Domaine inorganique

6.1.1. Analyses élémentaires

Au niveau des solutions étalons mono et multi-élémentaires, un très grand nombre est disponible sur le marché. Cependant très peu d'entre elles ont le statut de MRC (solutions du CENAM et GUP TSIKV pour les quatre polluants métalliques de la liste prioritaire). Le LNE a produit une dizaine de solutions mono élémentaires certifiées COFRAC mais elles n'ont eu que peu de succès auprès des laboratoires français en raison de leurs coûts mais aussi d'un manque d'information de la part du LNE.

Ces solutions étalons certifiées sont délaissées au profit des solutions étalons dites « commerciales » à coûts réduits qui n'ont absolument pas le statut de MRC mais qui sont largement utilisées par les laboratoires.

Elles sont fabriquées à partir de la mise en solution aqueuse de métaux ou métalloïdes en général dopées à 1000 mg/l pour les solutions étalons mono-élémentaires, par exemple solution de Cadmium à 1000 mg/l, et le plus souvent à 10 ou 100 mg/l pour les solutions multi-élémentaires (dizaine d'éléments).

Les laboratoires les utilisent après dilutions pour calibrer leurs instruments de mesures, Absorption Atomique, spectromètre d'émission optique ICP/OES ou spectromètre de masse ICP/MS. Elles sont commercialisées avec un certificat d'analyse indiquant la concentration de l'élément en solution et l'incertitude associée.

Néanmoins des études effectuées au LNE entre 1995 et 1998 ont permis de mettre en évidence un manque de traçabilité pour certains producteurs. Plus d'un tiers des solutions contrôlées ont présenté des écarts supérieurs à 1 % du titre garanti par les fabricants (avec une incertitude de $\pm 0,5$ % relatif en général), certains pouvant atteindre 5 %, figure n°3¹³.

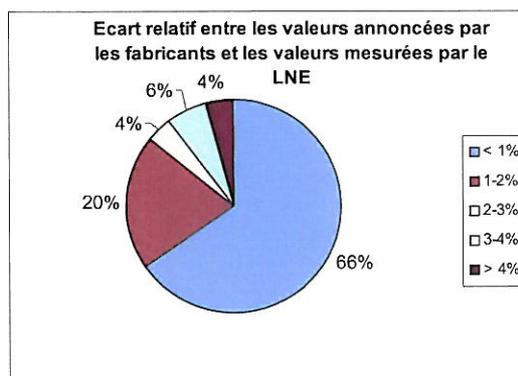


Figure n° 3 : exactitude des solutions étalons commerciales

Cette étude a porté sur une cinquantaine de solutions étalons provenant de huit producteurs différents. Les mesures effectuées par le LNE l'ont été sur le banc primaire de titrimétrie.

¹³ présentation orale au congrès international de métrologie de Bordeaux, octobre 1999

A retenir : Les 4 métaux inclus dans la liste des 33 substances (n°6, 20, 21 et 23) disposent de nombreux MRC avec les particularités suivantes :

- En ce qui concerne les MRC à matrice, il existe un certain nombre de matériaux d'eau certifiés pour les composants majeurs et / ou pour les éléments traces dans des eaux souterraines – eaux de surface – eaux résiduelles – eaux de mer, producteurs NIST, NRCC, IRMM-BCR,
- Pour les sédiments et biotes, des MRC sont également disponibles.

Cependant ces MRC sont très insuffisants pour couvrir l'ensemble des matrices naturelles du milieu aquatique et peu d'entre eux sont adaptés aux nouvelles NQE.

On peut noter que pour l'analyse élémentaire certains projets de certification de MR sont déjà en cours afin de satisfaire à la nouvelle directive européenne sur l'eau (IRMM – BCR).

6.1.2. Analyses de spéciation

La spéciation d'un élément chimique correspond à la connaissance de la distribution de ses différentes espèces, organométalliques, états de valence, ..., au sein d'un même échantillon. Par exemple la forme organométallique du sélénium : sélénométhionine, sélénocystéine, ..., ou bien l'état de valence du chrome : chrome trivalent Cr(III) ou hexavalent Cr(VI).

C'est une notion qui est à prendre en compte pour pleinement comprendre l'interaction et l'impact que cet élément peut avoir sur l'environnement. En ce qui concerne la spéciation du mercure, la législation européenne est fixée par le règlement (CE) N°466/2001, révisé par le règlement (CE) N°221/2002. L'ambiguïté de cette loi réside dans l'utilisation du terme méthylmercure dans le texte pour dénoncer les risques liés à une contamination au mercure, mais qui se traduit dans la fixation des teneurs maximales par leur expression en mercure total. Une possible évolution de ce règlement, avec des teneurs explicitement exprimées en méthylmercure, est envisageable pour permettre de mieux appréhender les risques des denrées issues de la pêche.

L'analyse de spéciation est relativement récente et il n'y a donc que peu de moyens de raccordement. Quelques MRC à matrice sous forme solide (sédiments et biotes) existent pour les composés organométalliques de l'étain et du mercure ainsi qu'une eau lyophilisée pour la spéciation du chrome (état de valence). Des solutions étalons « *mono espèce* » devrait bientôt apparaître sur le marché, exemples : solution de méthylmercure, de sélénométhionine, de tributylétain, etc

Une source d'informations relatives à l'analyse de spéciation des éléments peut être consultée sur internet, site EVISA¹⁴. Ce site a été créé dans le cadre du 5^{ème} programme cadre européen de recherches.

¹⁴ European Virtual Institute for Speciation Analysis – www.speciation.net

6.1.3. Mesures électrochimiques

Pour la détermination des paramètres qui caractérisent une eau - valeurs du pH et de la conductivité - il existe de nombreuses solutions étalons dont certaines ont le statut de MRC (solutions Radiometer, traçables au S.I., mesures raccordées à des bancs primaires).

On peut noter la campagne actuelle de certification du pH et de la conductivité de deux MRC d'eaux, eau souterraine et eau de pluie, de l'IRMM-BCR.

En revanche pour l'oxygène dissous, les mesures restent très empiriques en raison de la présence de l'oxygène de l'air.

6.2. Domaine organique

C'est dans ce domaine que le manque de matériaux de référence se fait le plus sentir.

Pour des raisons de stabilité, adsorption, dégradation des molécules, ..., il n'existe pas de MRC sous forme liquide, eaux, contenant les polluants organiques prioritaires.

Quelques alternatives sont proposées, cartouches SPE, extraction liquide/liquide (EAQC-WISE 2006) mais elles impliquent une séparation partielle des composés de la matrice.

L'utilisation de pastilles contenant les micro polluants que l'on ajoute à des eaux naturelles permettent d'avoir un « pseudo effet de matrice » pour les interférants mais il se peut que les inter-actions analytes-matrice ne soient pas correctement reconstituées.

Face à ce manque de MRC d'eaux, la plupart des laboratoires dopent, avec les composés d'intérêt, les échantillons d'eau immédiatement après leur prélèvement, pour en faire des « *matériaux maison* ». Comme pour les solutions étalons mono-élémentaire (inorganique), la pureté des solutions dopantes n'est pas forcément établie.

En revanche pour les matrices solides (sédiments, biotes) quelques MRC sont disponibles pour les HAP et pesticides.

Pour 19 substances de la liste des directives DCE (celles qui n'apparaissent pas dans les tableaux suivants, métaux exclus – voir § 6.1.1) les MRC existent en nombre (consulter le rapport EAQC-WISE pour les références exactes et les concentrations proposées).

Concernant certaines molécules de la liste des substances prioritaires il n'existe aucun matériau certifié que ce soit pour des solutions de substances pures ou des matériaux à matrice, cf. tableau.

Ces informations sont issues du rapport EAQC-WISE (D15 : final report on existing AQC tools and RMs et D18 recommandations for gaps) après une certaine mise à jour car quelques nouveaux MRC ont été récemment mis sur le marché.

Ce tableau compile l'existence ou non de matériaux de référence certifiés, MRC : à ne pas confondre avec les solutions étalons faites à partir de produits chimiques habituellement utilisés dans les laboratoires (ces solutions faites par le laboratoire utilisateur sont différentes des solutions commercialisées pour le calibrage des appareils de mesures (cf § 2)).

6.2.1. Substances prioritaires et certains autres polluants

Le tableau suivant présente les substances pour lesquelles les MRC sont peu ou pas disponibles à l'heure actuelle.

Substances et n° de l'annexe I de la DCE 2008/105/CE	Composés purs et/ou solutions certifiés, existants ?	MRC à matrice, existants ?
(n° 1) Alachlore	oui (SRM 3070, NIST)	non
(n° 5) Diphényléthers bromés	non	non
(n° 6b) Tétrachlorure de carbone	oui (SRM 3006, NIST)	non
(n° 7) Chloroalcanes C10-C13	non	non
(n° 8) Chlorfenvinphos	non	non
(n° 9) Chlorpyrifos	non	non
(n° 9b) Aldrine	non	non
(n° 9b) Endrine	oui (SRM 2275, NIST)	non
(n° 9b) Isodrine	non	non
(n° 10) 1-2 Dichloroéthane	oui (7332-96, GUP TSIKV Russie – SRM 3012, NIST)	non
(n° 11) Dichlorométhane	non	non
(n° 12) DEHP	non	non
(n° 14) Endosulfan	oui (SRM 3069 et 2275, NIST)	non
(n° 17) Hexachlorobutadiène	non	oui (EC2, EC3, NRC, sédiment)
(n° 24) Nonylphénol	non	non
(n° 25) Octylphénol	non	non
(n° 27) Pentachlorophénol	non	oui (BCR 530, IRMM-BCR sédiment – BCR 524 et 529 IRMM – BCR sols)
(n° 29b) Tétrachloroéthylène	oui (SRM 3010, NIST)	non

Substances et n° de l'annexe I de la DCE 2008/105/CE	Composés purs et/ou solutions certifiés, existants ?	MRC à matrice, existants ?
(n° 29t) Trichloroéthylène	non	non
(n° 30) Tributylétain	non	oui (BCR 462 et 646, IRMM-BCR sédiment – HIPA-1, PACS-1, PACS-2, SOPH-1, NRC sédiments)
(n° 31) Trichlorobenzène	non	oui (EC-2 et EC-8, NRC sédiments)
(n° 32) Trichlorométhane	oui (7288-96 GUP TSIKV – SRM 1369 NIST)	non
(n° 33) Trifluraline	non	non

Outre les problèmes liés à la stabilité, les raisons de ces manques en matériaux de référence viennent du fait que certaines molécules sont relativement nouvelles ou que leur toxicité et/ou leur effet néfaste sur l'environnement ont été révélés plutôt récemment ce qui explique leur absence comme polluants dans la première Directive Cadre Eau et donc le manque d'intérêt porté sur elles par les producteurs de MR.

6.3. Polluants émergents

Les substances émergentes sont définies comme des molécules anthropogéniques, et pas nécessairement nouvelles.

Elles peuvent même se trouver dans l'environnement depuis un certain temps mais leurs présences sont maintenant avérées et comprises.

Elles englobent généralement : les hormones, les substances pharmaceutiques comme les antibiotiques qui se retrouvent dans les eaux usées par le biais des urines et des effluents hospitaliers et agricoles, les pesticides, les dioxines, les phtalates que l'on trouve en parfumerie, les retardateurs de flamme bromés utilisés dans certains matériaux et textiles. Tous ces produits sont potentiellement des perturbateurs endocriniens qui peuvent se retrouver concentrés dans la chaîne alimentaire.

Ces polluants émergents doivent d'abord être identifiés de manière à établir s'il existe un risque associé et dans ce cas à les quantifier pour définir une valeur seuil du risque de toxicité.

Ces recherches scientifiques sur les conséquences de ces résidus sont délicates à mener en raison d'une part, de leurs faibles quantités dans les milieux, d'autre part en raison des effets synergiques toxiques de leur « mélange ». Il existe par ailleurs, un autre risque, celui du métabolisme de ces substances en molécules éventuellement plus toxiques et encore moins connues.

Il n'est pas encore actuellement question de matériaux de référence destinés aux laboratoires d'analyse de routine pour ces substances émergentes.

7. CONCLUSIONS

Les MRC sont une des composantes les plus importantes d'un système d'assurance qualité. Ce sont des outils indispensables pour valider la justesse d'une méthode d'analyse et calibrer un appareil de mesure. Ils doivent être utilisés à bon escient et en adéquation avec les échantillons à analyser.

La disponibilité actuelle des matériaux de référence n'est pas suffisante pour assurer la traçabilité de l'ensemble des analyses chimiques pour le domaine de l'eau, environ 10 % des besoins seraient couverts par des MR.

Ceci est particulièrement vrai pour la détermination des composés organiques en raison d'un problème de stabilité des solutions aqueuses et de l'apparition de nouvelles substances toxiques. La nouvelle directive cadre sur l'eau, 2008/105/CE, devrait être un moteur pour les producteurs de matériaux de référence. Outre la production de composés purs certifiés, la certification de MRC à matrice est très attendue par les laboratoires d'analyses.

Pour l'analyse inorganique, la situation est plus confortable pour les éléments prioritaires. Toutefois les concentrations de ces éléments dans les MRC disponibles sur le marché ne sont pas toutes en bonne adéquation avec les NQE.

Il faut rappeler que la recherche de MRC peut se faire à partir des banques de données COMAR et VIRM.

Etant donné les coûts liés à leur production, il est illusoire de penser qu'il existera des Matériaux de Référence Certifiés « à matrice » pour tous les paramètres analysés en routine et dont les matrices seraient en parfaite adéquation avec les échantillons de laboratoires.

Autre alternative

Les essais d'aptitude par comparaison inter-laboratoires sont une alternative au manque de MRC et un bon outil au service des laboratoires pour évaluer leurs performances dans des conditions d'analyse de routine.

Tout laboratoire accrédité par le COFRAC est tenu de participer à ces essais d'aptitude avec une fréquence recommandée de deux fois par an.

Plus de 800 essais différents ont été dénombrés en Europe, chaque essai couvrant souvent des dizaines de paramètres (banques de données EPTIS¹⁵ – www.eptis.bam.de, et plus spécifiquement au milieu marin QUASIMEME¹⁶ – www.quasimeme.org.nl).

¹⁵ The worldwide Proficiency Testing Information System

¹⁶ Quality Assurance for Information from Marine Environmental Monitoring in Europe

Concernant les polluants émergents, le nombre de paramètres et de matrices couverts par ces essais est bien plus important que celui couvert par les MRC.

Dans le domaine de l'eau, 250 paramètres différents sont traités au cours des essais d'aptitude (dont 40 % pour les pesticides) alors que seulement une quarantaine le sont par les MRC (dont 65 % pour les métaux).

L'inconvénient de ces essais d'aptitude est que les échantillons soumis à l'inter-comparaison sont en général dopés à des teneurs très supérieures aux NQE de la nouvelle directive cadre sur l'eau 2008/105/CE.

Les organisateurs sont conscients de cette situation mais leur position commerciale oriente leur rôle vers la démonstration de performances des laboratoires participants par le biais de traitement statistique des données. Si celles-ci sont inexploitable car inférieures aux limites de quantifications, aucune conclusion de l'essai d'aptitude ne pourra être faite.

Cependant la traçabilité des valeurs assignées utilisées pour les essais d'aptitude ne peut, très souvent, pas être établie. En effet, celles-ci sont généralement déterminées à partir de calculs statistiques prenant en compte l'ensemble des résultats des laboratoires. Ces valeurs peuvent donc être sujettes à des biais qu'il convient d'examiner afin d'éviter des problèmes d'interprétation des résultats.

Cet état a motivé l'action de collaboration du LNE avec les organisateurs d'essais d'aptitude en vue de leur fournir des valeurs de référence obtenues par des méthodes primaires, dilution isotopique par exemple, pour valider ou non la valeur consensuelle de l'ensemble des laboratoires participants à la campagne d'essais d'aptitude .

Indirectement ces campagnes d'essais d'aptitude sont également productrices de matériaux, non certifiés, mais avec des valeurs indicatives pour les paramètres concernés par l'essai. Les organisateurs les commercialisent à bas coûts lorsque ces matériaux sont réputés stables dans le temps, comme par exemple les matériaux solides.

Citons cependant le projet EURAMET 924 piloté par les laboratoires nationaux de métrologie, LNE – PTB¹⁷ – BAM, qui pour sa troisième phase prévoit l'organisation d'une comparaison regroupant une centaine de laboratoires européens afin de déterminer leur aptitude à analyser les 4 métaux de la liste des substances prioritaires, Cd – Hg - Ni – Pb, aux niveaux des NQE dans une eau souterraine naturelle.

Un projet similaire concernant certains polluants organiques est envisagé au niveau européen.

Paris, le 28 avril 2009

**La Responsable du
Pôle Chimie et Biologie**



Sophie VASLIN-REIMANN

**La Responsable du Département
Biomédical et Chimie Inorganique**



Paola FISICARO

¹⁷ Physikalisch Technische Bundesanstalt