

**ENQUETE SUR LES PRATIQUES DE REALISATION
DES “BLANCS” ANALYTIQUES POUR 5 CLASSES
DE POLLUANTS ORGANIQUES PERTINENTS
ELEMENTS FACTUELS, DEMARCHE D’AMELIORATION
ET EXEMPLES D’ENJEUX**

**Action I-A-03 : amélioration des pratiques intégrées
des opérateurs en prélèvement
et d’analyses chimiques**

S. LARDY-FONTAN
Janvier 2011

Programme scientifique et technique
Année 2010

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 dans le cadre du partenariat ONEMA – LNE 2010, au titre de l'action I-A-03 « amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques ».

Les auteurs :

Sophie LARDY-FONTAN
LNE – DMSI – Département Biologie et Chimie organique
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Vérification du document :

Marina COQUERY
Cemagref
marina.coquery@cemagref.fr

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
jean-philippe.ghestim@brgm.fr

Marie-Pierre STRUB
INERIS
marie-pierre.strub@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François STAUB, ONEMA-DAST, pierre-francois.staub@onema.fr

Etablissement : Jacques LACHENAL, LNE-DMSI-Pôle Biologie et Chimie, jacques.lachenal@lne.fr

Référence du document : S. Lardy-Fontan, enquête sur les pratiques de réalisation des « blancs » analytiques pour 5 classes de polluants organiques pertinents. Eléments factuels, démarche d'amélioration et exemples d'enjeux, rapport final, 23 pages.

Convention ONEMA-LNE n°1187/10.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	National
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

SOMMAIRE

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS DU TRAVAIL	7
1.1 CONTEXTE	7
1.2 LES BLANCS : ENJEUX ET DEFINITIONS	7
1.3 OBJECTIFS	9
1.4 METHODOLOGIES	9
2. PROFIL DES LABORATOIRES PRIS EN COMPTE DANS L'ETUDE.....	11
2.1. PRESENTATION GENERALE DES LABORATOIRES	11
2.2. ORGANISATION GENERALE DES LABORATOIRES	12
3. PRATIQUE GENERALE AU SEIN DES LABORATOIRES.....	13
3.1. DETERMINATION DES BLANCS.....	13
3.2. CRITERES D'EXCLUSION	14
4. PRATIQUES SPECIFIQUES AU SEIN DES LABORATOIRES : ETUDE DE CAS DES HAP.....	14
4.1. DONNEES GENERALES.....	14
4.2. REPONSES SPECIFIQUES	15
4.2.1. Détermination des blancs	15
4.2.2. Critères d'exclusion	16
5. PRATIQUES SPECIFIQUES AU SEIN DES LABORATOIRES : ETUDE DE CAS DES PBDE	16
5.1. DONNEES GENERALES.....	16
5.2. REPONSES SPECIFIQUES	17
5.2.1. Détermination des blancs	17
5.2.2. Critères d'exclusion	18
6. PRATIQUES SPECIFIQUES AU SEIN DES LABORATOIRES : ETUDE DE CAS DES PHTALATES	18
6.1. DONNEES GENERALES.....	18
6.2. REPONSES SPECIFIQUES	19
6.2.1. Détermination des blancs	19
6.2.2. Critères d'exclusion	20
7. PRATIQUES SPECIFIQUES AU SEIN DES LABORATOIRES : ETUDE DE CAS DES PESTICIDES ORGANOCHLORES & PERTURBATEURS ENDOCRINIENS..	20
8. CONCLUSION - DISCUSSION : POINTS D'AMELIORATION ET AXES DE PROGRES	21
9. BIBLIOGRAPHIE.....	24

ENQUETE SUR LES PRATIQUES DE REALISATION DES "BLANCS" ANALYTIQUES POUR 5 CLASSES DE POLLUANTS ORGANIQUES PERTINENTS
ELEMENTS FACTUELS, DEMARCHE D'AMELIORATION ET EXEMPLES D'ENJEUX

SOPHIE LARDY-FONTAN

RESUME

La problématique du contrôle des "blancs" analytiques dont on sait qu'ils peuvent représenter un élément de poids dans la validation et la qualité des données de mesure, notamment dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), est cruciale. Des travaux antérieurs d'évaluation de la qualité des données de mesure, au travers d'essais inter-laboratoires ont bien souvent mis en évidence que ces blancs pouvaient apparaître comme des facteurs limitant dans la qualité et la fiabilité des données de mesures générées, notamment dans le cadre des programmes de surveillance DCE.

La mise en oeuvre des procédures de détermination des « blancs » analytiques et de leur prise en compte dans la "correction" des mesures analytiques sont peu décrits ou absents du corps de texte des normes (méthodes d'analyse). En outre lorsque les procédures internes des laboratoires font mention de la méthodologie à considérer, une grande hétérogénéité des pratiques est notable.

En conséquence, il est apparu nécessaire de conduire une étude de l'état des pratiques au sein de la communauté des laboratoires prestataires agréés et / ou accrédités.

Les objectifs de ce travail d'enquête, initiés par le LNE, étaient de fournir une image objective et représentative des méthodologies mises en oeuvre au sein des laboratoires prestataires au travers d'une part de l'évaluation des pratiques générales dans les laboratoires, et d'autre part l'évaluation des pratiques plus spécifiques à certains polluants organiques jugés comme pertinents : hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, polybromodiphényléthers PBDE, pesticides organochlorés, phtalates, alkylphénols et bisphénol A. Ce travail avait également pour objectifs de sensibiliser l'ensemble de la population impliquée dans la production et l'interprétation des mesures à la problématique "blanc" analytique.

Même si les résultats préliminaires semblent mettre en évidence que la prise en compte de la problématique des blancs par les laboratoires est effective, l'hétérogénéité des pratiques est manifeste aussi bien en terme de procédure que de pratiques et apparaît comme insuffisante. Il est intéressant de remarquer que la limite de quantification apparaît encore une fois comme un levier important.

Le besoin de poursuivre ce travail, dans un cadre approprié, est évident.

Mots clés (thématique et géographique) :

qualité des données ; « blanc » analytique ; fiabilité des données ; limites de quantification ; analyse ultra-traces ; micropolluants organiques

SURVEY OF LABORATORY PRACTICE ON "BLANKS" DETERMINATION FOR 5 RELEVANT CLASSES OF ORGANIC POLLUTANTS: FACTUAL ELEMENTS, WAYS OF IMPROVEMENT AND EXAMPLES OF STAKES

SOPHIE LARDY-FONTAN

ABSTRACTS

The issue dealing with the control of analytical "blanks" which are well known to be of significant interest in the validation processes and quality of measurements especially in the context of the Water Framework Directive (WFD), is crucial. Previous works that focused on quality of measurements, through inter-laboratories comparisons, have often demonstrated that "blanks" could be real limiting factors for the quality and reliability of measurements.

The procedures for the determination of analytical "blanks" as well as for the "correction" process of analytical measurements are usually not described or absent from the body text of standards (analytical methods). Additionally, when laboratories internal procedures mention a methodology, a wide diversity of practices is notable.

Consequently, it becomes necessary to conduct a study on the state of practices currently encountered in accredited laboratories.

The objective of this work, initiated by LNE, was to provide an impartial and representative overview of laboratories approaches. The inquiry focuses on, in one hand, the assessment of general practices in laboratories and in the other hands the evaluation specific practices for 5 environmental relevant classes of organic pollutants: polycyclic aromatic hydrocarbons PAH, polybrominated diphenyl ethers PBDE, organochlorine pesticides, phthalates, alkylphenols and bisphenol A. This work also aims at informing the overall community, involved in the flow of measurements as well as the interpretation of environmental measurements, to the issue of "blanks" determination.

Although preliminary results seem to highlight that the consideration of the problematic analytical "blanks" by laboratories is effective, the heterogeneity of practices is evident both in terms of procedure than in terms of practices. In any cases, it appears to be insufficient. It is interesting to note that the limit of quantification appears one more time as an important lever.

The need to pursue this work, in an appropriate context, is clear.

Key words (thematic and geographical area) :

Quality of measurements; analytical "blanks"; reliability of measurements; limit of quantification; ultra-traces analysis; organic micro-pollutants

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS DU TRAVAIL

1.1 CONTEXTE

La qualité et la comparabilité des données produites reposent sur la maîtrise d'un certain nombre de paramètres parmi lesquels l'assurance de l'intégrité d'un échantillon depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse finale (= absence de contamination croisée au cours des processus de traitement de l'échantillon depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse finale).

La problématique du contrôle des "blancs" analytiques dont on sait qu'ils peuvent représenter un élément de poids dans le processus de validation d'une méthode et la qualité des données de mesure, notamment dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), est cruciale.

Comme cela a pu être mis en évidence par certains auteurs (Lepom et al., 2009) et certaines équipes de recherche universitaires (communication personnelle H. Budzinski 2009, thèse S. Lardy-Fontan 2008), la maîtrise du "blanc" analytique peut-être un facteur limitant important de la qualité et de la fiabilité des données de mesures environnementales (Hanke et al., 2007 ; Houeix et Lepot, 2010 ; Lepot et strub, 2009 ; Stottmeister et al., 2009).

Notons qu'il serait restrictif de ne considérer que les enjeux liés à la fiabilité des mesures liées au programme de surveillance pour l'attribution de l'état chimique et/ou écologique. En effet, sur une base scientifique objective, les enjeux liés à la mise en œuvre des programmes de contrôle opérationnel et d'enquête ne doivent pas être oubliés, de même que les premières données amont fournies dans un contexte de recherche académique. Là encore, la preuve de l'intégrité de la donnée de mesure est déterminante à sa pertinence.

Il apparaît nécessaire de préciser, ici, que **ce sont les contraintes liées à l'analyse (ultra-) traces de contaminants ubiquistes de l'environnement qui impliquent les enjeux liés au contrôle et la maîtrise des blancs.**

La réalisation de "blanc" n'est pas toujours suffisamment détaillée dans les normes d'analyse. Pour preuve, il est ici notable de signaler que dans le contexte de la caractérisation du projet de norme ISO/DIS 28540-Dosage des 16 HAP ; le rapport final de l'essai interlaboratoires organisé en support ne mentionne, à aucun moment, cet aspect et/ou notion (bien que problématique déterminante pour cette classe de molécules) (Houeix et Lepot, 2010). Par ailleurs le développement de méthodes internes accentue le manque d'information sur le sujet. En conséquence, le postulat d'une grande disparité des pratiques au sein des laboratoires peut-être fait.

Ainsi dans une optique d'amélioration continue de la qualité et de la fiabilité des données de mesure, le LNE a initié un travail d'enquête sur cette problématique.

1.2 LES BLANCS : ENJEUX ET DEFINITIONS

Le développement et la caractérisation d'une méthode/procédure d'analyse conduisant à sa validation - c'est la démonstration de sa capacité à répondre aux objectifs de sa mise en œuvre - reposent sur une succession d'éléments. La démonstration de l'exactitude (justesse et fidélité) et de la spécificité qui sont parmi les points déterminants, repose pour partie sur la connaissance et la maîtrise de ce qui est usuellement dénommés les blancs.

Bien que ces notions soient définies par l'IUPAC dans son compendium autrement appelé «Orange book»¹ ; force est de constater que dans la pratique leur définition n'est pas si consensuelle (trop peu de définitions sur lesquelles la communauté s'entende) ou du moins claire.

La **Figure 1** présente une illustration schématique des différents niveaux de contrôle qualité "blancs" tels qu'ils peuvent être rencontrés dans les textes. L'enquête réalisée par le LNE, qui était une première approche, s'est attachée à la problématique du contrôle des "blancs" analytiques en laboratoire ; les blancs de terrain et d'échantillonnage ont été exclus du cadre de cette enquête. Cela ne signifie en aucun cas qu'ils sont à négliger.

Dans le contexte de cette enquête seuls certains aspects de la problématique ont été envisagés. Une proposition de définition des différents "blancs" analytiques ayant retenus notre attention est faite :

Blanc instrumental : consiste en la mise en œuvre d'un blanc solvant (conditions de solvants identiques à celles des échantillons à analyser à l'issue des étapes de préparation de l'échantillon) qui est analysé au début de chaque série d'analyse afin de vérifier l'intégrité du couplage instrumental : c'est à dire de l'absence de contamination et/ou interférences au niveau du système instrumental (absence de pic chromatographique au temps de rétention et/ou caractéristiques de détection (qui varient selon le type de détection mis en oeuvre) de l'analyte ciblée) et vérification de la ligne de base de l'instrument. Répétés au cours de la séquence d'analyses, ils permettent d'une part de s'assurer de l'absence de contaminations croisées entre les différents échantillons et d'autre part de vérifier l'absence de dérive de la ligne de base (ce qui est un signe indirect du maintien de la sensibilité du système instrumental).

S'ils restent exposés, les blancs instrumentaux peuvent également mettre en évidence des contaminations par les ambiances de laboratoire.

Blanc solvants / matériel consiste en la vérification de l'absence de contamination au niveau de chacun des éléments constitutifs de la méthode globale : instruments et matériels de filtration, solvants d'extraction, instruments et matériels d'extraction, solvants de purification, solvants de conservation, instruments et matériels de purification ; instruments et matériels de reconcentration ; ambiances/environnement. C'est leur mise en œuvre rigoureuse qui permettra l'identification des sources de contamination et/ou interférences et leur maîtrise. Renouvelés dans le temps, ils permettent de s'assurer de la non dérive des conditions optimales de la méthode.

Blanc méthode autrement appelé **blanc de procédure** consiste en la mise en œuvre d'un matériau test simulé exempt des composés d'intérêt soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'extraction, la purification et l'identification. Réalisé en parallèle à chaque série d'échantillon, il permet de s'assurer du respect des conditions optimales de mise en œuvre de la méthode. Le blanc méthode est un élément déterminant pour garantir que la méthode employée permettra de répondre aux objectifs de la série de mesure qu'ils soient qualitatifs, semi-quantitatifs ou quantitatifs dans le temps où elle a été mise en œuvre.

Blanc matrice consiste en la mise en œuvre d'un matériau naturel exempt des composés d'intérêt soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'échantillonnage, l'extraction, la purification et l'identification. Réalisé au cours des étapes de caractérisation des performances de la méthode, c'est un élément déterminant à la démonstration de la spécificité de la méthode. Sa représentativité par rapport aux échantillons à analyser est déterminante à sa pertinence.

¹ International Union of Pure and Applied Chemistry ; Compendium on Analytical Nomenclature (The Orange Book); http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/

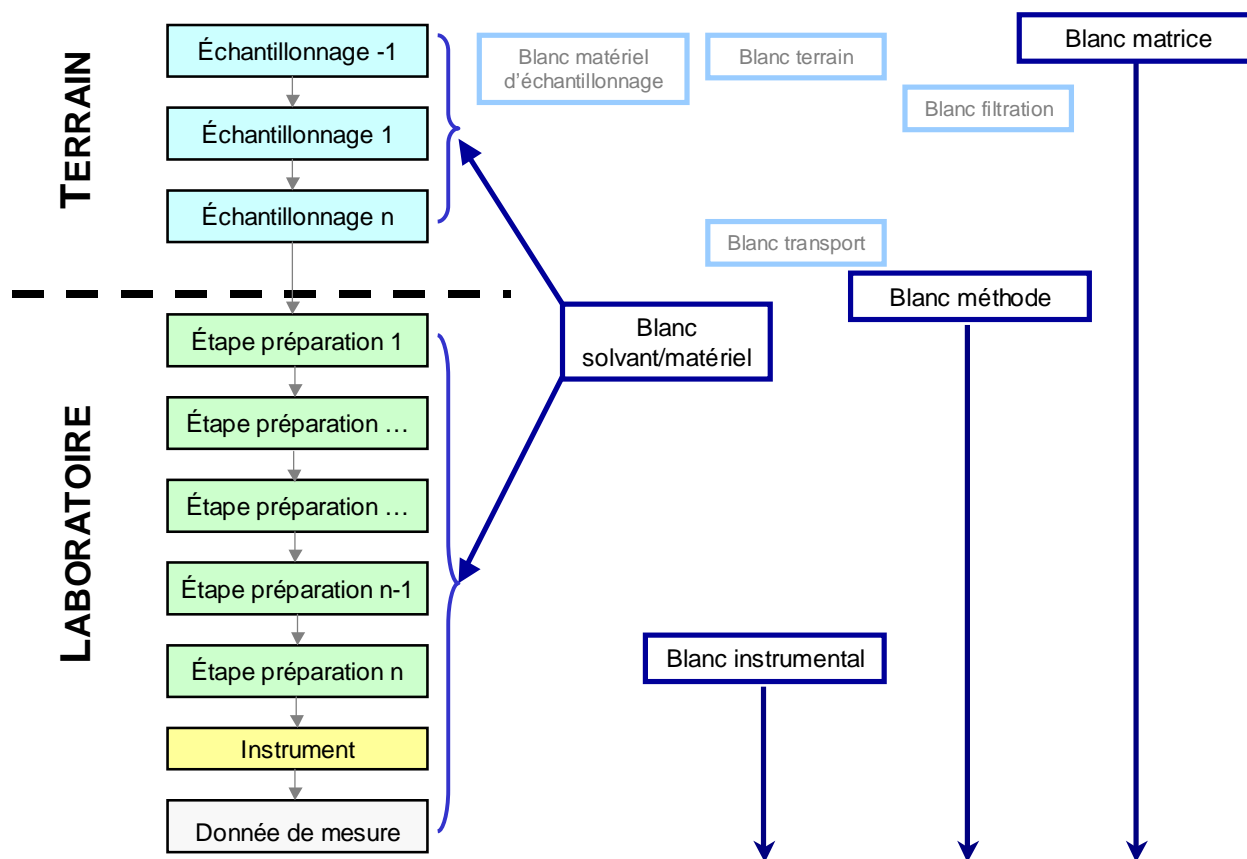


Figure 1 : Niveau d'intégration des blancs analytiques de l'enquête

En grisé, les "blancs" analytiques non couverts par cette enquête.

1.3 OBJECTIFS

L'objectif de cette étude était d'effectuer une enquête auprès des laboratoires d'analyses français qui réalisent des prestations dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE afin d'évaluer leurs pratiques quant à la problématique du contrôle des "blancs" analytiques en laboratoire.

1.4 METHODOLOGIES

L'enquête a été conçue et préparée au LNE. Afin d'assurer sa plus large dissémination auprès des laboratoires prestataires d'analyses, l'AFNOR et plus précisément les commissions T91M « Qualité de l'eau : micropolluants organiques » et T90A « Qualité de l'eau : commission générale » ont été sollicitées pour relayer la diffusion de cette enquête.

L'enquête a été réalisée sur les bases suivantes :

- L'enquête s'est attachée à la problématique du contrôle des "blancs" analytiques en laboratoire ; les blancs de terrain et d'échantillonnage ont été exclus du cadre de cette enquête. Cela ne signifie en aucun cas qu'ils sont à négliger.
- Choix des molécules : l'enquête est focalisée sur la problématique des "blancs" analytiques pour les molécules organiques. Les métaux, métalloïdes et espèces (spéciation) ne rentrent pas dans le cadre de cette enquête.

L'enquête est structurée en 2 parties. La première vise à connaître les pratiques générales du laboratoire : organisation, procédures de travail, etc. La deuxième partie s'intéresse aux procédures mises en œuvre dans le cadre de l'analyse de 5 classes de molécules organiques pertinentes dans les matrices environnementales.

Les classes de molécules sélectionnées sont les suivantes :

- les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP ;
- les polybromodiphényléthers PBDE ;
- les phtalates ;
- les pesticides organochlorés et ;
- les perturbateurs endocriniens : alkylphénols AKP et bisphénol A BPA.

Le Tableau 1 résume les principaux fondements de ces choix.

Tableau 1 : Sélection des molécules spécifiques de l'enquête

	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	Poly Bromo Diphényl Ethers (PBDE)	Phtalates	Pesticides organochlorés (OCP)	Perturbateurs endocriniens	
					Alkylphénols (AKP)	Bisphénol A (BPA)
Liste substances prioritaire DCE (Annexe X)	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non
Respect QA/QC par les laboratoires	Très difficile selon molécules	Très difficile selon molécules	Très difficile selon molécules	nr	Oui	-
Effets laboratoires sur la qualité des données supposés et/ou connus	Oui	Oui	Oui	Non	nr	nr
Molécule ubiquiste	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Sources de contamination identifiées dans les laboratoires	- Opérateurs ; - Risques de contaminations croisées : molécules volatiles, rémanentes, capacités de sorption importantes.	- Opérateurs ; - Relargage : Présence dans le matériel de laboratoire - Risques de contaminations croisées : molécules volatiles, rémanentes, capacité de sorption importantes.	- Opérateurs ; - Relargage : Présence dans le matériel de laboratoire; - Risques de contaminations croisées : molécules volatiles, rémanentes, capacité de sorption importantes.	- Opérateurs ; - Risques de contaminations croisées	- Opérateurs ; - Risques de contaminations croisées : molécules rémanentes, capacités de sorption importantes ; - Présence dans matériel de laboratoire ; - Relargage.	- Opérateurs ; - Risques de contaminations croisées : molécules rémanentes, capacités de sorption importantes ; - Présence I dans le matériel de laboratoire ; - Relargage.

nr : non renseigné ; réf [2], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11]

Les enquêtes ont été restituées, complétées, par voie électronique par l'ensemble des laboratoires ayant répondu ; elles se sont vues attribuées un code de manière à assurer l'anonymat dans le traitement des résultats de l'enquête.

2. PROFIL DES LABORATOIRES PRIS EN COMPTE DANS L'ETUDE

Parmi les laboratoires accrédités et/ou agréés par le ministère en charge de l'environnement contactés, seuls 7 ont répondu à cette enquête.

Le nombre de réponses est faible et empêche que soit dressée une image représentative des pratiques et des procédures mises en œuvre au sein des laboratoires.

Cependant, une première interprétation, très préliminaire, des résultats est conduite dans ce rapport.

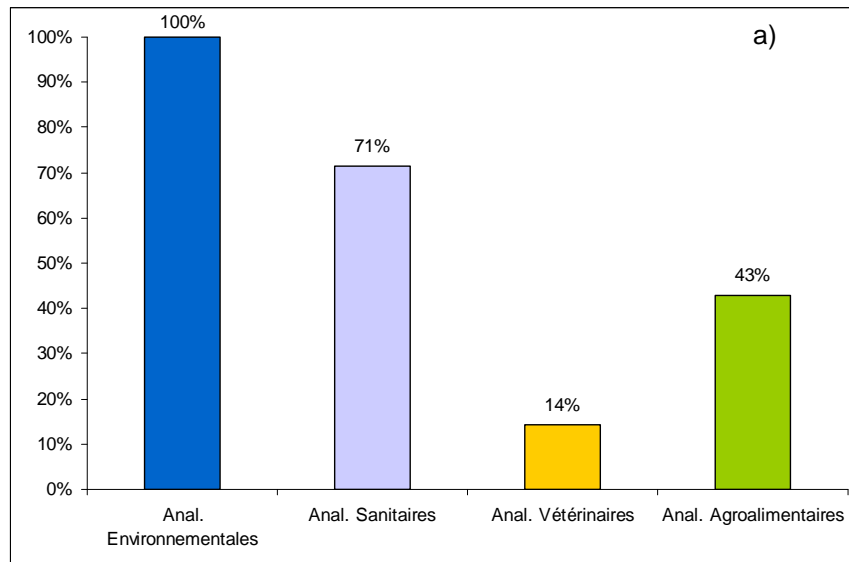
2.1. PRESENTATION GENERALE DES LABORATOIRES

Sur les laboratoires ayant répondu à l'enquête :

- 7 effectuent leurs prestations sous couverts d'accréditation,
- 6 sont également agréés par les ministères de l'environnement et/ou de la santé,
- 6 laboratoires sur 7 sont des laboratoires privés,
- 6 laboratoires sur 7 sont situés dans des zones urbaines et déclarent subir des pressions liées au trafic routier (4 laboratoires sur 7) et des pressions industrielles (1/7 des laboratoires).

Bien que restreint, le panel des laboratoires ayant répondu à l'enquête englobe des "petits laboratoires" prestataires qui réalisent en moyenne une centaine d'analyses mensuelles et des "gros laboratoires" qui sont susceptibles de réaliser plusieurs milliers d'analyses mensuelles.

Comme le mettent en évidence la Figure 2 et la Figure 3, les laboratoires interviennent dans des domaines diversifiés et sur des matrices variées aussi bien en terme de complexité analytique que de niveaux de contamination. Les risques liés aux contaminations croisées et à leur maîtrise sont donc réels et doivent être pris en compte. Ceci justifie la nécessité de se préoccuper des enjeux liés aux "blancs" analytiques de laboratoire et donc la pertinence de ce travail.



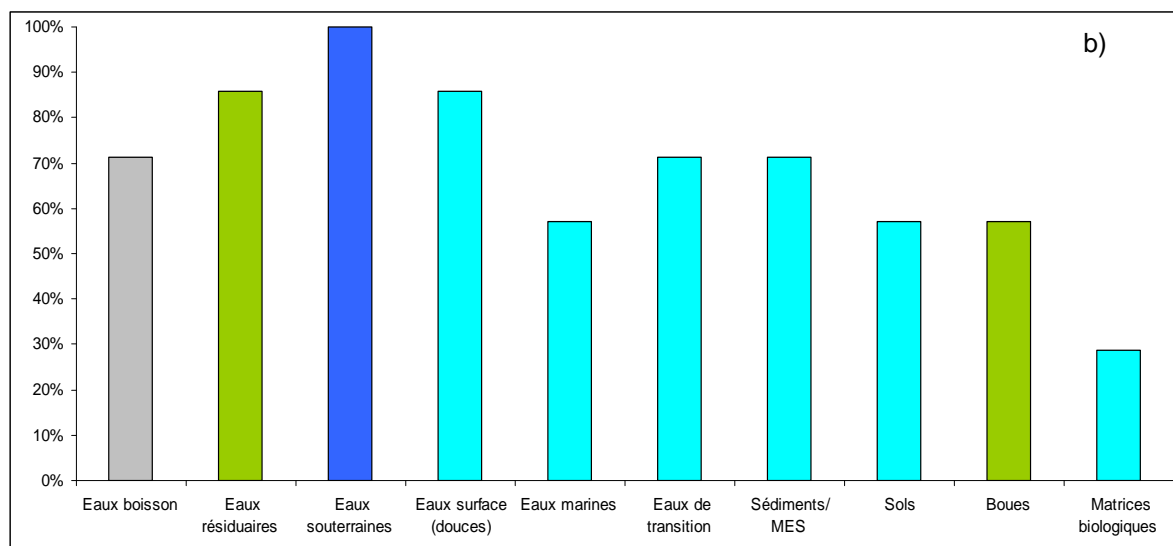


Figure 2 : Domaines d'activités des laboratoires : domaine et matrices.

a) Domaines de prestations ; b) Matrices de prestations

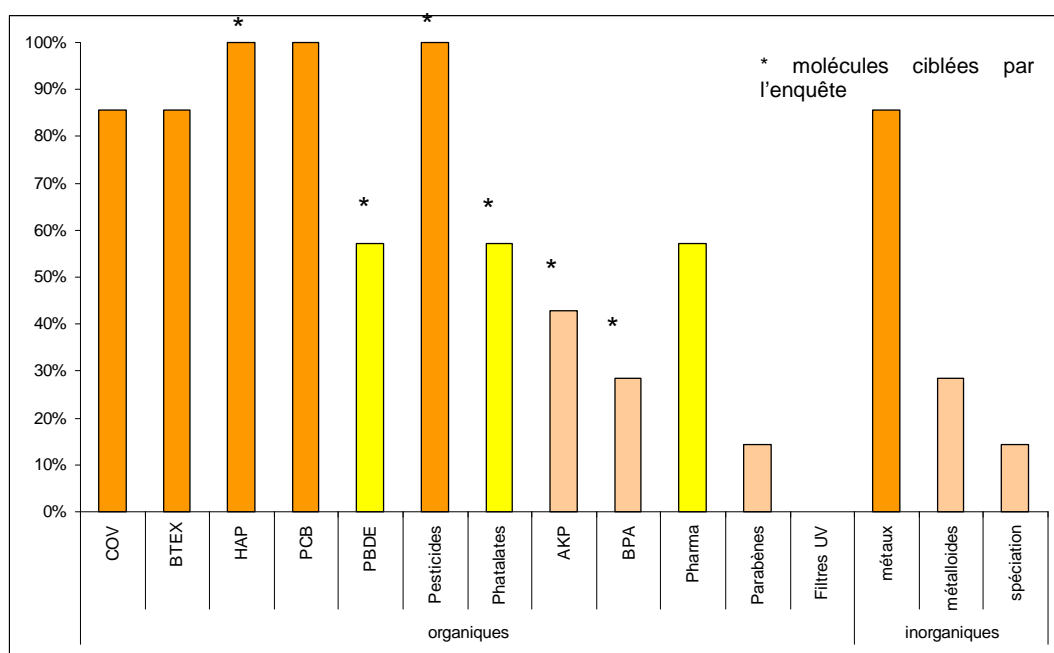


Figure 3 : Domaines d'activités des laboratoires : classes de molécules chimiques analysées

2.2. ORGANISATION GENERALE DES LABORATOIRES

Les laboratoires déclarent avoir organisé leurs activités selon les classes de molécules à analyser dans les échantillons (5 d'entre eux) ; moins de 1 sur 3 déclarent organiser ses activités selon les niveaux de contamination (tout au moins pré-supposés) des échantillons à caractériser.

Contrairement aux systèmes d'organisation permettant l'analyse des éléments métalliques à l'état ultra-traces dans les matrices environnementales, il est intéressant de noter que les

laboratoires ne disposent pas de salles blanches dédiées à l'analyse de composés organiques.

3. PRATIQUE GENERALE AU SEIN DES LABORATOIRES

3.1. DETERMINATION DES BLANCS

- Typologie

Les laboratoires ayant répondu à l'enquête déclarent réaliser pour 6 d'entre eux des blancs solvants et matériels, pour 5 d'entre eux des blancs instrumentaux et pour 100% d'entre eux des blancs méthodes.

Seuls 5 sur 7 mettent en œuvre des blancs matrices (pour 1 laboratoire sur 7, le blanc méthode équivaut au blanc matrice).

- Fréquence

Lorsqu'elles sont mises en œuvre, il est notable de constater la diversité des pratiques de vérification/contrôle des blancs au sein des laboratoires (Tableau 2).

✓ Plus de 80% des laboratoires réalisent des blancs : solvants/matériels, instrumentaux, méthode et matrice lors de la phase de développement/caractérisation de la méthode.

✓ 5 laboratoires sur 5 réalisent des blancs instrumentaux à chaque série d'analyses.

✓ Seuls 5 laboratoires sur 7 réalisent des blancs de méthode à chaque série d'analyses. En conséquence, des risques liés à la non prise en compte de contaminations ponctuelles au cours de l'ensemble des processus de préparation/traitement de l'échantillon sont réels.

Tableau 2 : Fréquence de mise en œuvre des contrôles de blancs

	Blanc solvant/matériel	Blanc instrumental	Blanc méthode	Blanc matrice
Série	5/7	5/5	5/7	2/5
Quotidien	1/7	2/5	0/7	1/5
Hebdomadaire	0/7	0/5	2/7	1/5
Développement méthode	6/7	4/5	6/7	4/5
Nouveaux lots de réactifs	5/7	2/5	5/7	2/5

La majorité des laboratoires a fourni plusieurs réponses, ce qui justifie le dépassement des taux de réponse du 100% théorique

3.2. CRITERES D'EXCLUSION²

Tableau 3 : Critères d'exclusion des blancs

	Blanc solvant/matériel	Blanc instrumental	Blanc méthode
> LD	2/7	1/5	2/7
> LQ	3/7	1/5	2/7
Autres	2/7	3/5	3/7

Comme le met en évidence le Tableau 3, la diversité des pratiques concernant les seuils d'exclusion des blancs (solvants, matériels, instrumentaux et méthodes) est notable ; notamment le cas des blancs méthodes.

Il est ainsi notable que près de 50% des laboratoires mettent en œuvre des procédures d'exclusions spécifiques : 50% de la limite de quantification, 5-10% de la concentration la plus faible quantifiée en matrice.

Ces observations sont loin d'être "anodines" et ce d'autant plus que le rapport entre la quantité mesurée dans l'échantillon et la quantité mesurée dans le blanc sera faible et que, par conséquent, la correction éventuelle de la donnée brute par la valeur du blanc aura un poids.

Bien que le contrôle et la maîtrise des blancs doivent reposer sur les compétences et l'expertise du laboratoire / analyste, il apparaît nécessaire, ici, de suggérer la nécessité que ces pratiques puissent être "cadrées" : normalisées, réglementées, etc. En effet, leur impact sur la qualité et la comparabilité des données de mesure pourrait être important.

4. PRATIQUES SPECIFIQUES AU SEIN DES LABORATOIRES : ETUDE DE CAS DES HAP

4.1. DONNEES GENERALES

Sur les 7 laboratoires ayant répondu : 6 sont accrédités pour le paramètre et ont participé à des essais inter laboratoires et 5 sont agréés pour le paramètre HAP. 4 laboratoires sur 6 déclarent suivre une norme analytique et 4 rapportent suivre des méthodes/procédures internes (certains laboratoires ont répondu aux deux propositions) (Figure 4).

² Dans ce travail d'enquête, la notion d'exclusion s'entend comme une valeur seuil qui initie un processus décisionnel graduel pour la série d'analyses : vérification des résultats, reconduite des analyses (soit au niveau instrumental si ce sont les blancs instrumentaux soit au niveau des étapes de préparation amont si ce sont les blancs méthodes/matrices), invalidation des résultats de mesure et donc absence de donnée de mesure.

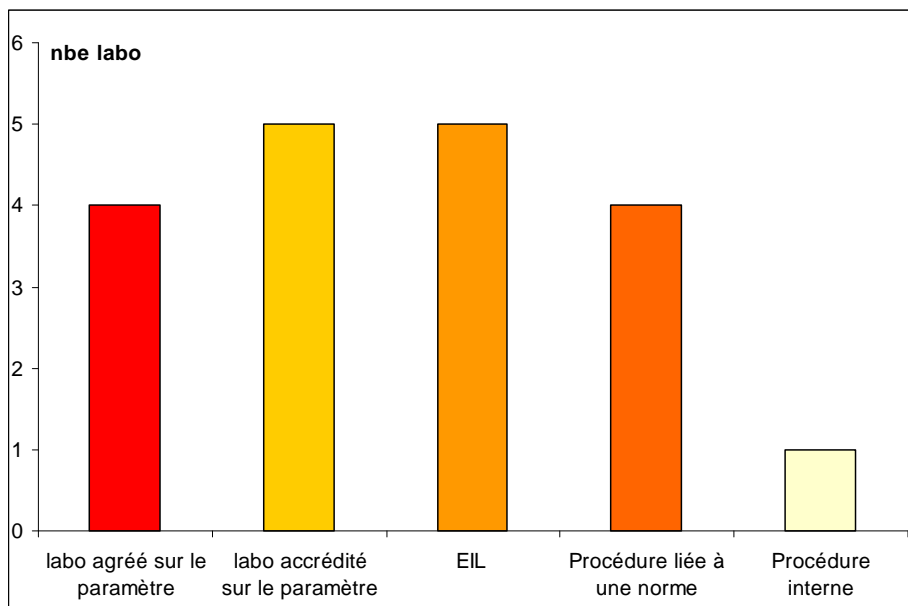


Figure 4 : Profil des laboratoires ayant répondu à l'enquête HAP.

4.2. REPONSES SPECIFIQUES

4.2.1. Détermination des blancs

- Typologie

Les laboratoires ayant répondu à l'enquête déclarent réaliser pour 5 d'entre eux des blancs solvants et matériels, 4 d'entre eux des blancs instrumentaux et pour 100% d'entre eux des blancs méthodes. Seul un sur deux met en œuvre des blancs matrices (pour 1 laboratoire sur 7, le blanc méthode équivaut au blanc matrice).

- Fréquence

Tableau 4 : Fréquence de mise en œuvre des contrôles de blancs HAP

	Blanc solvant/matériel	Blanc instrumental	Blanc méthode	Blanc matrice
Série	4/6	5/5	5/6	2/5
Quotidien	1/6	1/5	1/6	0/5
Hebdomadaire	0/6	0/5	1/6	0/5
Développement de méthode	6/6	5/5	6/6	4/5
Nouveaux lots de réactifs	4/6	3/5	4/6	1/5

Lorsqu'elles sont mises en œuvre, il est notable de constater la diversité des pratiques de vérification/contrôle des blancs au sein des laboratoires (Tableau 4).

✓ 100% de ces laboratoires réalisent des blancs : solvants/matériels, instrumentaux, méthode et lors de la phase de développement/caractérisation.

✓ 100% des laboratoires ayant répondu réalisent au moins un contrôle instrumental des blancs à chaque série d'analyses.

✓ Près de 5 laboratoires sur 6 réalisent des blancs de méthode à chaque série d'analyses. Ces résultats démontrent que de manière générale, la mise en œuvre d'approche de

contrôle des blancs est répandue au sein des laboratoires dans le cadre de la mise en œuvre de méthodes de détermination/quantification de HAP dans l'environnement.

4.2.2. Critères d'exclusion

Tout d'abord, comme se propose de l'illustrer le Tableau 5, l'hétérogénéité des pratiques est flagrante dès lors que l'on s'attache à la méthodologie de considération des différents blancs mis en œuvre au cours des processus d'analyse.

Ainsi une majorité des laboratoires met en œuvre des approches propres d'exclusion des blancs parmi lesquelles : vérification/exclusion des blancs si problème noté dans les analyses, exclusion si la valeur du blanc est supérieure à la limite de quantification plus 3 fois l'écart type des blancs, exclusion si valeur supérieure à 50% de la limite de quantification.

Etant donné que les méthodologies de considération sont dans la très grande majorité des cas absentes des normes et/ou procédures, la disparité observée apparaît donc comme une conséquence directe.

Même si la connaissance et la maîtrise des blancs par le laboratoire apparaissent comme partie prenante de son domaine excellence / compétence, les enjeux pour la qualité et la comparabilité des résultats de mesure ne doivent pas être sous-estimés.

Tableau 5 : Critères d'exclusion des blancs HAP

	Blanc solvant/matériel	Blanc instrumental	Blanc méthode
> LD	1/6	1/5	1/6
> LQ	3/6	1/5	2/6
Autres	2/6	3/5	3/6

5. PRATIQUES SPECIFIQUES AU SEIN DES LABORATOIRES : ETUDE DE CAS DES PBDE

5.1. DONNEES GENERALES

Sur les 3 laboratoires ayant répondu mettre en œuvre des procédures PBDE : aucun n'est accrédité/agréé pour le paramètre, cependant tous déclarent participer à des essais inter laboratoires. 1 laboratoire sur 3 déclare suivre une norme analytique et 2 sur 3 rapportent suivre des méthodes / procédures internes (certains laboratoires ont répondu aux deux propositions) (Figure 5).

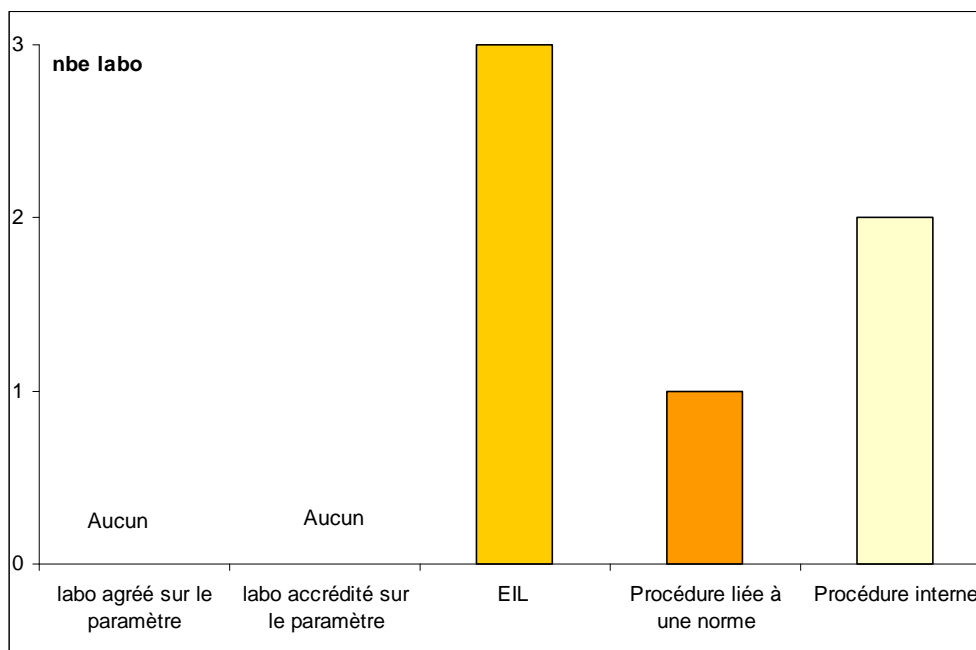


Figure 5 : Profil des laboratoires ayant répondu à l'enquête PBDE.

5.2. REPONSES SPECIFIQUES

5.2.1. Détermination des blancs

- Typologie

Les laboratoires ayant répondu à l'enquête déclarent réaliser pour 2 d'entre eux des blancs solvants et matériels, pour 2 d'entre eux des blancs instrumentaux et pour 100% d'entre eux des blancs méthodes. Pour 1/3 des laboratoires, le blanc méthode équivaut au blanc matrice.

- Fréquence

Tableau 6 : Fréquence de mise en œuvre des contrôles de blancs PBDE

	Blanc solvant/matériel	Blanc instrumental	Blanc méthode	Blanc matrice
Série	2/3	2/2	2/3	1/3
Quotidien	1/3	0/2	1/3	0/3
Hebdomadaire	0/3	0/2	0/3	0/3
Développement de méthode	2/3	2/2	2/3	2/3
Nouveaux lots de réactifs	1/3	1/2	1/3	1/3

Lorsqu'elles sont mises en œuvre, il est notable de constater la diversité des pratiques de vérification/contrôle des blancs PBDE au sein des laboratoires (Tableau 6).

✓ 100% de ces laboratoires réalisent des blancs : solvants/matériels, instrumentaux, méthode et lors de la phase de développement/caractérisation.

✓ 100% de ces laboratoires réalisent au moins un contrôle instrumental des blancs à chaque série d'analyses.

✓ Seuls 2 laboratoires 3 réalisent des blancs de protocole à chaque série d'analyses. Ces résultats démontrent que de manière générale, la mise en œuvre d'approche de contrôle des

blancs est moins homogène au sein des laboratoires dans le cadre de la mise en œuvre de méthodes de détermination/quantification de PBDE dans l'environnement. Parmi les éléments justificatifs qui pourraient être avancés : l'absence de méthode normalisée, composés "nouvellement" suivis en routine, etc.

5.2.2. Critères d'exclusion

Comme l'illustre le Tableau 7, un manque d'homogénéité des pratiques est notable, notamment pour les blancs méthodes.

Ceci est renforcé par l'absence de méthode normalisée pour l'analyse des PBDE dans les eaux.

Parmi les pratiques d'exclusion rapportées par les laboratoires : écart de la valeur par rapport à une carte de contrôle, valeur supérieure à 50% de la LQ ou bien encore prise en compte du blanc obtenu au cours du processus de caractérisation de la méthode.

Là encore, des effets sur la qualité et la comparabilité des données sont à craindre en conséquence de pratique très hétérogènes.

Tableau 7 : Critères d'exclusion des blancs PBDE

	Blanc solvant/matériel	Blanc instrumental	Blanc méthode
> LD	0/3	0/2	0/3
> LQ	1/3	0/2	0/3
Autres	2/3	2/2	3/3

6. PRATIQUES SPECIFIQUES AU SEIN DES LABORATOIRES : ETUDE DE CAS DES PHTALATES

6.1. DONNEES GENERALES

Sur les 4 laboratoires ayant répondu mettre en œuvre des analyses de phtalates : aucun n'est accrédité / agréé pour le paramètre, 2 sur 4 déclarent participer à des essais inter laboratoires. 3 laboratoires sur 4 rapportent suivre des méthodes / procédures internes (Figure 6).

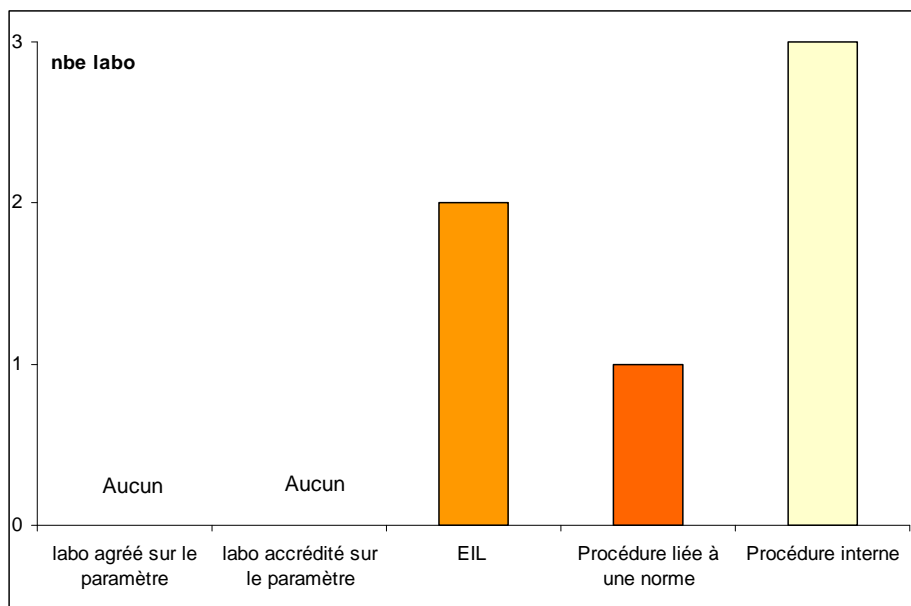


Figure 6 : Profil des laboratoires ayant répondu à l'enquête phtalates.

6.2. REPONSES SPECIFIQUES

6.2.1. Détermination des blancs

- Typologie

Les laboratoires ayant répondu à l'enquête déclarent réaliser pour 3/4 d'entre eux des blancs solvants et matériels, pour 2/4 d'entre eux des blancs instrumentaux et pour 100% d'entre eux des blancs méthodes.

Pour 1 laboratoire sur 4, le blanc méthode équivaut au blanc matrice.

- Fréquence

Tableau 8 : Fréquence de mise en œuvre des contrôles de blancs phtalates

	Blanc solvant/matériel	Blanc instrumental	Blanc méthode	Blanc matrice
Série	2/3	2/2	3/4	1/3
Quotidien	0/3	1/2	1/4	0/3
Hebdomadaire	0/3	0/2	1/4	0/3
Développement de méthode	3/3	2/2	4/4	3/3
Nouveaux lots de réactifs	3/3	0/2	3/4	1/3

Lorsqu'elles sont mises en œuvre, il est notable de constater la diversité des pratiques de vérification/contrôle des blancs phtalates au sein des laboratoires (Tableau 8).

✓ 100% de ces laboratoires réalisent au moins un contrôle instrumental des blancs à chaque série d'analyses.

✓ 3/4 des laboratoires réalisent des blancs méthode à chaque série d'analyse. Ce qui est notable au regard du caractère aléatoire des contaminations par les phtalates et devrait faire l'objet de recommandations pour le futur.

6.2.2. Critères d'exclusion

Comme cela a été mis en évidence pour les PBDE, un manque d'homogénéité des pratiques est à noter, notamment pour les blancs méthodes.

La majorité des laboratoires appliquent des approches d'exclusion qui leurs sont propres : 50% de la LQ, >LQ +3 fois écart-type des valeurs blanc ou bien encore si des problèmes de contamination sont observés (Tableau 9).

Tableau 9 : Critères d'exclusion des blancs phtalates

	Blanc solvant/matériel	Blanc instrumental	Blanc méthode
> LD	0/3	0/2	0/4
> LQ	1/3	0/2	0/4
Autres	2/3	2/2	4/4

Ceci est renforcé par le fait que bien qu'il existe une méthode normalisée pour l'analyse des phtalates dans les eaux (qui préconise une teneur maximale du blanc de 80 ng/L), la majorité des laboratoires suivent des méthodes internes.

Ces considérations sont appuyées par ce qui avait été démontré, Figure 7, par l'essai interlaboratoires phtalates dans les eaux organisé par l'ineris en 2009.

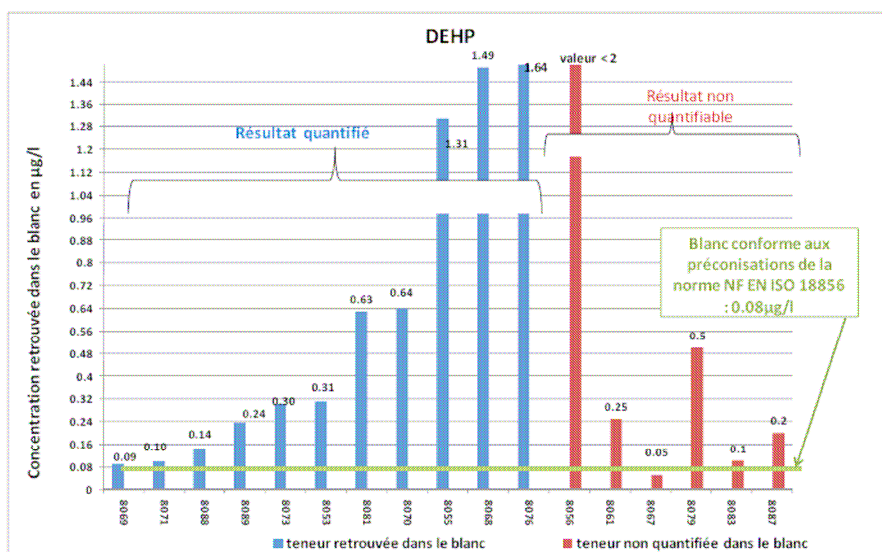


Figure 7 : Illustration des enjeux liés au contrôle des blancs phtalates. Figure issue du rapport final (DRC-09-95687-06768B)

7. PRATIQUES SPECIFIQUES AU SEIN DES LABORATOIRES : ETUDE DE CAS DES PESTICIDES ORGANOCHLORES & PERTURBATEURS ENDOCRINIENS

Au regard d'un trop faible nombre de réponses pour les pesticides organochlorés ainsi que pour les perturbateurs endocriniens, une analyse de premières tendances n'a pas pu être conduite.

8. CONCLUSION - DISCUSSION : POINTS D'AMELIORATION ET AXES DE PROGRES

Ce travail d'enquête, conduit en 2009-2010 par le LNE, a permis d'initier une réflexion sur la problématique du contrôle des blancs et les enjeux sur la qualité et la comparabilité des données.

Même si les résultats préliminaires semblent mettre en évidence que la prise en compte de la problématique des blancs par les laboratoires est effective, l'hétérogénéité des pratiques est manifeste aussi bien en terme de procédure que de pratiques. Cette prise en compte apparaît comme encore insuffisante.

Parmi les éléments notables de l'enquête, il est intéressant de remarquer que la limite de quantification apparaît encore une fois comme un levier important.

Par conséquent, les enjeux liés à la détermination de la limite de quantification reviennent au centre des débats, parmi lesquels :

- quelle limite de quantification est considérée : limite de quantification de la méthode, limite de quantification instrumentale, limite de quantification en matrice, limite de quantification la plus pénalisante c'est à dire la plus faible.³
- les limites de quantification doivent être déterminées au cours du processus de caractérisation de la méthode selon la NF T90-210 (2009). Cependant, il est recommandé et nécessaire de vérifier et de s'assurer du maintien de ce critère de performance de la méthode au cours du temps. La question des conséquences sur la donnée, si cette valeur dérive, peut être posée.

Enjeux sur l'attribution des états chimiques et la détermination des tendances

Les procédures méthodologiques ainsi que les appareils de mesures évoluent dans le temps et permettent maintenant d'atteindre des limites de quantification bien plus faible que celles rencontrées lors de la constitution des premières chroniques de suivi de contamination (exemple des chroniques OSPAR sur la contamination des espèces marines en contaminants chroniques 1976-1998).

En effet, dans ce contexte, le positionnement de la limite de quantification comme élément central de la prise de décision est-il "judicieux".

Outre le manque d'harmonisation des pratiques et fréquences de réalisation des blancs, la manière dont sont traités les résultats de ces blancs constitue également une source d'incertitude sur les résultats et de variations entre laboratoires. Les enjeux liés à la

³ **Limite de quantification instrumentale** peut être définie comme la plus petite quantité d'un analyte qui peut être quantifiée de manière fiable par un instrument de mesure.

Limite de quantification méthode peut être définie comme la plus petite quantité d'un analyte qui peut être quantifiée de manière fiable avec un certain degré d'incertitudes dans une matrice synthétique de laboratoire (par une méthode donnée).

Limite de quantification en matrice peut être définie comme la plus petite quantité d'un analyte qui peut être quantifiée de manière fiable avec un certain degré d'incertitudes dans une matrice naturelle représentative (par une méthode donnée).

correction ou non-correction de la donnée de mesure par la valeur de blanc ne doivent pas être écartés au regard du poids qu'ils pourraient avoir.

Enfin, la question d'une relation entre les « effets laboratoires » et le manque d'harmonisation des pratiques ne doit pas être omise.

La Figure 8 présente un cas théorique des enjeux / risques de la correction ou non-correction de la donnée par la valeur du blanc. L'objectif est de démontrer que dès lors que les choses ne seront pas clairement spécifiées / encadrées, il existera un poids des blancs sur la couleur chimique des masses d'eaux en France.

ETUDE DE CAS 1			ETUDE DE CAS 2		
NQE	0,03 µg/L		NQE	0,3 µg/L	
LQ difficile à atteindre (µg/L)			LQ facile à atteindre (µg/L)		
LQ 1/3 NQE	0,01		LQ <<< 1/3 NQE	0,01	
50% LQ	0,005		50% LQ	0,005	
LD	0,003		LD	0,003	
Pour une Valeur mesurée		0,035µg/L	Pour une Valeur mesurée		0,33µg/L
Processus de considération			Processus de considération		
	Effet	Conséquence		Effet	Conséquence
Pas de blanc	0,035 µg/L	mauvais état	Pas de blanc	0,33 µg/L	mauvais état
LQ	0,025 µg/L	bon état	LQ	0,32 µg/L	mauvais état
50% LQ	0,03 µg/L	=NQE	50% LQ	0,325 µg/L	mauvais état
LD	0,032 µg/L	mauvais état	LD	0,327 µg/L	mauvais état
10% valeur mesurée	0,0315 µg/L	mauvais état	10% valeur mesurée	0,297 µg/L	bon état

Figure 8 : Illustration théorique des enjeux de la correction ou non-correction de la donnée pour l'attribution des états chimiques dans le cadre des programmes de surveillance.

Cas n°1 : illustration de l'impact de la correction/non-correction de la donnée de la mesure lorsque les limites de quantification sont proches de la valeur de la NQE et des valeurs mesurées dans les milieux ⇒ l'importance du blanc est déterminante

Cas n°2 : illustration de l'impact de la correction/non-correction de la donnée de la mesure lorsque les limites de quantification sont éloignées de la valeur de la NQE et des valeurs mesurées dans les milieux ⇒ l'importance du blanc est moins déterminante

Il apparaît donc indispensable de poursuivre ce travail afin d'obtenir un nombre accru de réponses et ainsi être en mesure de dresser une image plus représentative des pratiques des laboratoires.

Il est également remarquable que l'organisation d'essai interlaboratoires à faibles niveaux de concentrations (niveaux équivalents aux NQE ou plus représentatifs des concentrations rencontrées dans l'environnement) devrait permettre une meilleure évaluation du "poids du blanc" sur l'exactitude des données de mesure et en conséquence devrait permettre de mener les actions d'harmonisation nécessaires.

Dès à présent, une démarche d'harmonisation / encadrement des pratiques et des procédures apparaît comme nécessaire. En conséquence, une proposition de notes techniques, bonnes pratiques, assujetties de recommandations, devraient être proposées dans un délai raisonnable par des consensus d'experts dans un cadre approprié : AFNOR, AQUAREF.

En outre, il paraît nécessaire de recommander que ce point soit clairement spécifié dans les cahiers des charges des demandeurs : présence du (des) blanc(s), valeur du (des) blancs, correction ou/non de la donnée par la valeur du (des) blanc(s), quel(s) blanc(s),

De plus, la nécessité de conduire une réflexion sur les modalités de prises en compte des blancs dans l'incertitude de mesure devrait également être conduite.

Enfin, la question de la correction ou non de la donnée quantifiée par la valeur du blanc se révèle également un point sur lequel il est désormais nécessaire d'exprimer un positionnement clair ou du moins plus consensuel afin de progresser dans la qualité et la comparabilité des données.

Ainsi, il apparaît souhaitable que des travaux normatifs soient initiés rapidement pour apporter des éléments pratiques et concrets aux laboratoires qui travaillent pour certaines substances en routine à des seuils analytiques (LQ) proches des valeurs mesurées dans l'environnement et/ou des valeurs réglementaires.

Commentaires complémentaires :

La faiblesse du nombre de réponses à une telle enquête peut s'interpréter de diverses manières, non hiérarchisées et non exhaustives :

- sujet sensible pour les laboratoires concernés, peut-être mise en place en cours de réalisation ;
- probable faible nombre de laboratoires concernés
- confidentialité des solutions apportées par le laboratoire, dans un contexte très concurrentiel ;
- manque de temps pour une nième enquête, non productive à priori pour le laboratoire.
- nature et format de l'enquête trop contraignant pour les laboratoires, etc.

9. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Budzinski H. (2009) Eléments à prendre en compte pour l'interprétation des résultats analytiques. Communication personnelle, Séminaire Résidus de médicaments dans les milieux aquatiques, ONEMA, 25-26 mai 2009.
- [2] DIRECTIVE 2009/90/CE DE LA COMMISSION du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux.
- [3] DIRECTIVE 2008/105/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE
- [4] Hanke G., Wollgast J., Loos R., Castro Jiménez J., Umlauf G., Mariani G., Müller A., Huber T., Christoph E. H., Locoro G., Zaldívar J. M. and Bidoglio G.(2007) Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in Surface Water. An Initiative in support to the Water Framework Directive Chemical Monitoring Activity. JRC 40272, EUR 22922EN-2007, ISBN: 978-92-79-06945-1.
- [5] Houeix N. et Lepot B. (2010) Essais interlaboratoires – Année 2009 Eaux : DiphénylEthers PolyBromés. Rapport final, N°DRC-10-102844-01411A, 19 pages.
- [6] Houeix N. et Lepot B. (2010) Essais interlaboratoires de caractérisation du projet de norme ISO/DIS 28540-Dosage des 16 HAP. Rapport final, N° DRC-09-102844-10024A, 130 pages.
- [7] Lardy-Fontan Sophie (2008) Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français : une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques. Université Bordeaux 1, thèse, n°ordre 3702.
- [8] Lepom P., Brown B., Hanke G., Loos R., Quevauviller P., Wollgast J. (2009) Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive. *Journal of Chromatography A*, 1216, pp. 302–315.
- [9] Lepot B (2008) Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la directive cadre eau HAP et chlorophénols Intégrations d'exigences complémentaires suite à l'enquête menée en 2005- Rapport final, N°DRC-08-95687-16264B, 171 pages.
- [10] Lepot B. et Strub MP (2009) Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau - Phtalates. N°DRC-09-95687-06768B, 48 pages.
- [11] Stottmeister E. et al. (2009) Interlaboratory Trial on the Analysis of Alkylphenols, Alkylphenol Ethoxylates, and Bisphenol A in Water Samples According to ISO/CD 18857-2. *Analytical Chemistry*, 81, pp. 6765–6773.