

COMPARABILITE ET QUALITE DES DONNEES
PROPOSITION D'UNE STRATEGIE POUR ASSURER
LA TRAÇABILITE DES MESURES
ET REpondre AUX EXIGENCES DE LA DCE
PAR MATERIAUX DE REFERENCE CERTIFIES (MRC)
ET ESSAIS INTERLABORATOIRES (EIL)

I-A-03 : Amélioration des pratiques intégrées des opérateurs
en prélèvements et analyses chimiques

P. FISICARO, B. LALERE, J. CABILLIC, S. LARDY-FONTAN, F.
GANTOIS, N. GUIGUES, R. CHAMPION, G. LABARRAQUE
Février 2012

Programme scientifique et technique
Année 2011

Document final



Avec l'approbation de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2011.

Auteur (s) :

Paola FISICARO
LNE/DMSI 372
Paola.fisicaro@lne.fr

Sophie LARDY-FONTAN
LNE/DMSI 375
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Nathalie GUIGUES
LNE/DMSI 375
nathalie.guigues@lne.fr

Béatrice LALERE
LNE/DMSI 375
Beatrice.lalere@lne.fr

Fanny GANTOIS
LNE/DMSI 375
fanny.gantois@lne.fr

Guillaume LABARRAQUE
LNE/ DMSI 372
guillaume.labarraque@lne.fr

Julie CABILLIC
LNE/DMSI 375
Julie.cabillic@lne.fr

Rachel CHAMPION
LNE/DMSI 372
rachel.champion@lne.fr

Vérification du document :

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

Les correspondants

Onema : Christian JOURDAN, ONEMA-DCIE, christian.jourdan@onema.fr

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

Référence du document : P.Fisicaro, B.Lalere, J.Cabillic, S.Lardy-Fontan, F.Gantois, R.Champion, N.Guigues, G. Labarraque - Comparabilité et qualité des données : proposition d'une stratégie pour assurer la traçabilité métrologique des mesures et répondre aux exigences de la DCE par matériaux de référence certifiés (MRC) et essais inter laboratoires (EIL) - Rapport AQUAREF 2011 - 55 pages.

2011LNE2_comparabilite_proposition_strategie_tracabilite_donnees_.doc

Convention ONEMA-LNE n°1187/11.

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

Avec l'approbation de



et le soutien de



SOMMAIRE

1.	INTRODUCTION	11
2.	LES CONCEPTS.....	12
2.1.	Définitions	13
2.2.	Comparabilité des données	14
2.3.	Evaluation des performances de la méthode	14
2.4.	Les matériaux de référence (MR).....	14
2.4.1.	Le contenu d'un certificat	15
2.4.2.	La production et les principaux producteurs de MRC	16
2.5.	Les EILs	17
3.	DISPONIBILITES DES MATERIAUX DE REFERENCE VS LISTE DCE.....	18
3.1.	Matériau de référence certifié pour établir la traçabilité métrologique des mesures dans le domaine de molécules organiques	19
3.1.1.	Les matériaux de référence de type composés de haute pureté	19
3.1.2.	Les matériaux de référence de type solutions de référence.....	20
3.1.3.	Matériaux de référence à matrice pour démontrer les performances des méthodes ainsi que le maintien des compétences analytiques.....	26
3.2.	Matériau de référence certifié dans le domaine des métaux et molécules organo-métalliques	27
3.3.	Matériau de référence certifié pour les paramètres physico-chimiques et les paramètres généraux.....	30
4.	IDENTIFICATION DES BESOINS A SATISFAIRE.....	32
4.1.	Besoins identifiés à partir des résultats des programmes de surveillance DCE ...	32
4.1.1.	Sur la base des actions du RSDE 2	32
4.1.2.	Sur la base des résultats du bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux	33
4.1.3.	Sur la base des éléments des campagnes exceptionnelles eaux de surface métropole et DOM (2012) et eaux souterraines DOM (2012).	35
4.2.	Besoins métrologiques pour les outils complémentaires de surveillance des milieux.....	35
4.2.1.	Aspects échantillonneurs passifs/intégratifs.....	35
4.2.2.	Aspects capteurs et analyseurs en ligne ou portables.....	36
4.2.3.	Aspects biomarqueurs.....	37
4.3.	Stratégies à développer à partir des classements et de disponibilité ou non des MR	37
4.3.1.	Molécules organiques	37
4.3.2.	Métaux et organométalliques.....	38
4.3.3.	Paramètres physico-chimiques in situ et paramètres généraux	39
5.	PROPOSITION D'UNE STRATEGIE POUR REpondre AUX ENJEUX METROLOGIQUES DE LA SURVEILLANCE	41
5.1.	Stratégie pour développer les MRC (à valeur certifiée) permettant d'établir la traçabilité métrologique des mesures	41
5.2.	Stratégie pour développer les MRC ou les VR des EILs permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure : cas des molécules/paramètres d'intérêt partagé au niveau européen	43

5.3.	Stratégie pour développer les MRC ou les VR des EILs permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure : cas des molécules/paramètres d'intérêt au niveau national	45
5.4.	Stratégie pour développer les MRC permettant de répondre aux enjeux métrologiques liés aux nouvelles approches de surveillance	47
5.5.	Comment mettre en œuvre la stratégie proposée	47
5.5.1.	MRC pour établir la traçabilité métrologique des mesures : nouveaux concepts	47
5.5.2.	MRC pour démontrer l'exactitude des méthodes de mesure dans le domaine organique	48
5.5.3.	Apport de valeurs de référence traçables dans les essais inter-laboratoires	51
6.	CONCLUSION	53

Liste des annexes :

Figure 1 :	Etapas nécessaires pour assurer la qualité des données analytiques	12
Figure 2 :	Répartitions des coûts d'un MRC de pesticides	17
Figure 3 :	Concepts métrologiques simples à implanter dans les démarches de caractérisation des échantillonneurs passifs.	36
Figure 4 :	Stratégie pour les MRC permettant d'établir la traçabilité métrologique des mesures	42
Figure 5 :	Stratégie pour les MRC permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure : cas des molécules/paramètres d'intérêt européen	44
Figure 6 :	Stratégie pour les MRC permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure : cas des molécules/paramètres d'intérêt national	46

Tableau 1 : domaine d'utilisation des différents MR(C) disponibles	15
Tableau 2 : Disponibilité des matériaux avec valeurs certifiées (évaluation de l'exactitude) dans le domaine de l'analyse des molécules organiques dans les systèmes aquatiques / interaction matrice	21
Tableau 3 : Disponibilité des matériaux à valeurs de référence (évaluation de la fidélité) (Scope Projet EMRP ENV08 ; NR : non renseigné)	23
Tableau 4 : Disponibilité des matériaux à valeurs indicatives dans le domaine de l'analyse des molécules organiques dans les systèmes aquatiques	24
Tableau 5 : MATRICES EAUX (Valeurs certifiées par des INMs)	27
Tableau 6 : MATRICES SEDIMENTS / BIOTE (Valeurs certifiées par des INMs)	28
Tableau 7 : MATRICES SEDIMENTS / BIOTE (Valeurs certifiées par des INMs)	29
Tableau 8 : Disponibilité des matériaux à valeurs certifiées et indicatives pour les paramètres physico-chimiques in situ	30
Tableau 9 : Disponibilité des matériaux à valeurs certifiées et indicatives pour quelques paramètres généraux d'intérêt	31
Tableau 10 : Bilan de présence des pesticides dans les eaux en France	33
Tableau 11 : Bilan de présence des micropolluants hors pesticides dans les eaux en France	34
Tableau 12 : domaine analytique selon l'analyte et la matrice.....	47
Tableau 13 : champ des compétences techniques pour méthodes analytiques.....	48
Tableau 14 : Proposition d'un schéma national de reconnaissance des compétences pour l'analyse de molécules organiques.....	49

TITRE COMPARABILITE ET QUALITE DES DONNEES : PROPOSITION D'UNE STRATEGIE POUR ASSURER LA TRAÇABILITE METROLOGIQUE DES MESURES ET REpondre AUX EXIGENCES DE LA DCE PAR MATERIAUX DE REFERENCE CERTIFIES (MRC) ET ESSAIS INTER LABORATOIRES (EIL)

AUTEUR(S) P. Fisicaro, B. Lalere, J. Cabillic, S. Lardy-Fontan, F. Gantois, R. Champion, N. Guigues, G. Labarraque

RESUME

POURQUOI FAUT-IL DES DONNEES COMPARABLES ?

- ∅ La comparaison des données entre elles (par station, par plan d'eau, par bassin, par pays, etc), ou par d'autres critères de tri, est l'objectif de la surveillance de l'état chimique et de l'état écologique des milieux aquatiques, en application des directives européennes.
- ∅ L'opposabilité des données repose peu ou prou sur la garantie de la comparabilité des données.
- ∅ L'obtention de ces données a été rendu possible en échange de beaucoup d'opérations et d'intervenants, engendrant chaque année un coût très élevé.
- ∅ Leur utilisation permet de prendre des décisions à tous les niveaux de leur traitement et lecture, par les différents acteurs concernés.

C'est dire l'importance d'être assuré que ces données sont fiables pour l'usage qui va en être fait.

DES DONNEES COMPARABLES, QU'EST-CE QUE C'EST ?

- ∅ Pour qu'elles soient réellement comparables, les données doivent avoir une qualité démontrée dont le niveau final mais pas ultime est leur exactitude et une connaissance de l'incertitude associée.
- ∅ Des outils de contrôle qualité existent tout au long de la chaîne d'acquisition et de traitement des mesures faites dans le milieu aquatique.
- ∅ L'ultime condition est que ces données doivent être traçables, par une chaîne ininterrompue d'étalonnages, au Système International des Poids et Mesure (SI).
- ∅ Des outils existent là également et sont souvent très voisins de ceux utilisés pour le contrôle qualité. La différence est la condition de la traçabilité métrologique.

VOS DONNEES SONT-ELLES COMPARABLES ?

Avons-nous une quelconque garantie que toutes les données actuellement disponibles ou en cours d'acquisition pour le bilan de la surveillance des milieux aquatiques respectent ces 3 conditions ?

Nous n'en sommes pas convaincus.

Ce document permet de comprendre l'enjeu que ce sujet représente pour la déclaration et l'exploitation des données produites chaque année, au vu des objectifs et matrices imposés par les directives européennes mère et filles qui chapeautent la surveillance des milieux aquatiques.

UN ETAT DES LIEUX

Pour cela, ce document explique ou illustre dans 3 parties successives, les concepts et définitions relatives aux 3 conditions à remplir pour la comparabilité des données entre elles, puis la réelle disponibilité des outils matériaux de référence certifiés (et essais inter laboratoires) nécessaires pour y parvenir, enfin identifie les besoins à satisfaire par rapport à la surveillance.

Avec l'approbation de



et le soutien de



UNE STRATEGIE

Etant donné que tous les besoins en matériaux de référence certifiés et en essais inter laboratoires ne peuvent être comblés aux motifs de la complexité technique pour certaines substances (organiques et en matrices) et des coûts qu'ils engendreraient à produire, les auteurs proposent ensuite une stratégie pour améliorer progressivement la situation constatée.

Cette stratégie privilégie deux angles d'attaques : distribuer des solutions étalons certifiées aux opérateurs analystes, fournir des valeurs de référence dans les essais inter laboratoires, pour des substances n'en disposant pas et de grand intérêt compte tenu des difficultés reconnues de leur analyse, basés sur une analyse et une priorisation des besoins.

Cette dernière, second aspect de la stratégie, se fonde sur un bilan avec les analystes de leurs compétences analytiques, des outils existants et convenables, en face d'un groupe de caractéristiques des substances permettant de réunir plusieurs molécules dont l'analyse serait équivalente (mêmes étapes analytiques, caractéristiques polarité, masse molaire et de solubilité similaires), et dont chaque opérateur en posséderait la maîtrise démontrée. L'objectif annuel et renouvelé serait de fabriquer les solutions étalons certifiées ou de fournir les valeurs de référence de certaines substances représentatives d'une catégorie de compétences, pour considérer que toutes les substances de cette catégorie respectent les 3 conditions de la traçabilité métrologique, et seraient donc de qualité comparable.

UN ECHANGE EUROPEEN

Une partie de cette stratégie découle de celle qui se met en place au niveau des instituts métrologiques internationaux, confrontées à la même difficulté du nombre croissant de composés d'intérêt. C'est pour cela que les travaux proposés dans ce document ont aussi un volet contact/échange avec les structures européennes métrologiques et DCE : Euramet, CMEP, JRC pour que la hiérarchisation/priorisation soit une vision européenne et pas seulement nationale. En effet, en amont des outils à disséminer, il y aura un développement important à faire, mobilisant des moyens très coûteux.

UNE COMMUNICATION

De même, les auteurs sont convaincus que cette stratégie nécessite un important travail de communication et de sensibilisation de tous les acteurs de la filière surveillance, à tous niveaux, afin que les concepts soient acceptés et que les choix à faire soient partagés. C'est d'ailleurs cette phase de la stratégie qui sera initiée en 2012, avec une démonstration à travers la fourniture de solutions étalons et de valeurs de référence des essais interlaboratoires.

Mots clés (thématique et géographique) : **comparabilité des données de surveillance, qualité des données de surveillance, matériau de référence certifié, solution de référence certifiée, valeur de référence, essai inter laboratoire, stratégie pour la traçabilité métrologique**

Avec l'approbation de



et le soutien de



TITLE COMPARABILITY AND QUALITY OF DATA: STRATEGY PROPOSAL TO ENSURE METROLOGICAL TRACEABILITY OF MEASUREMENTS AND COMPLY WITH THE WFD REQUIREMENTS THROUGH CERTIFIED REFERENCE MATERIALS (CRM) AND INTER-LABORATORY COMPARISONS (ILC)

AUTHOR(S) P. Fisicaro, B. Lalere, J. Cabillic, S. Lardy-Fontan, F. Gantois, R. Champion, N. Guigues, G. Labarraque

ABSTRACTS

WHY DO WE NEED COMPARABLE DATA?

- Ø Monitoring the chemical and ecological status of aquatic environments, pursuant to European directives, aims at comparing data on the basis of various criteria (by station, by water body, by basin, etc.)
- Ø The legal value of data basically relies on whether it is comparable or not.
- Ø Data was obtained thanks to the intervention of a large number of people and many operations, which resulted in a very high annual cost.
- Ø Using this data allows the various stakeholders to make decisions at all data processing and data reading levels.

This shows how important it is to ensure that the data is reliable, allowing its subsequent use.

WHAT IS COMPARABLE DATA?

- Ø For the data to be truly comparable, it needs to have a demonstrated quality with a final level (not ultimate) being its accuracy and a knowledge of the associated uncertainty.
- Ø Quality control tools are available all along the acquisition and processing chain of measurements performed in aquatic environment.
- Ø The final requirement for this data is to be traceable to the international system of units (SI) through an uninterrupted chain of calibration.
- Ø Tools are also available for this, which are often very similar to those used in quality control. The difference lies in the requirement of metrological traceability.

IS YOUR DATA COMPARABLE?

Is there any guarantee that all the data available at the moment or currently being acquired for the assessment of aquatic environment monitoring meets these 3 requirements?

We are not convinced of that.

This document brings an understanding of what is at stake in terms of comparability and quality when it comes to declaring and exploiting the data acquired each year, in the light of the objectives and matrices set by mother and daughter directives supervising aquatic environment monitoring.

AN OVERVIEW OF THE SITUATION

This document provides in 3 successive parts an overview of the situation by explaining or illustrating the concepts and definitions related to the 3 requirements for data comparability. It then reviews the actual availability of CRM tools and ILC needed to meet these requirements. Finally, this document identifies the needs to be addressed in monitoring.

A STRATEGY

Since all needs in terms of CRM and ILC cannot be met because of the technical complexity of some substances (organic or in matrices) and the cost they would generate, the authors bring forward a strategy aimed at progressively enhancing this situation.

This strategy favors two approaches: on the one hand providing the analyst operators with certified standard solutions, and on the other providing reference values in ILC for substances lacking them and which are of

great interest, considering acknowledged difficulties in their analysis and based on a study and prioritization of needs.

This second part of the strategy is based on a review on one part of the analysts' analytical skills and of available and appropriate tools, and on the other of a set of substance characteristics allowing to group together several molecules whose analysis would be equivalent (same analytical steps, similar polarity, molar mass and solubility characteristics), and of which every operator would prove its mastery. The renewed and annual objective would be to produce the certified standard solutions or to provide the reference values of some substances representing a category of competences, in order to consider that all substances within that category meet the 3 requirements of metrological traceability, and would therefore have a comparable quality.

AN EUROPEAN EXCHANGE

Part of this strategy stems from the one implemented at the level of international metrological institutes, which are facing the same difficulty with the growing number of compounds of interest. As a consequence, the work put forward in this document also has a contact/exchange constituent with the WFD and European metrological structures such as Euramet, CMEP, JRC, etc., so that the prioritization approach result from a European and not only national vision. Indeed, there will be an important upstream development to implement before spreading the tools needed, which will require costly means.

A COMMUNICATION CAMPAIGN

Similarly, the authors are convinced that such a strategy requires the implementation of an important communication and awareness campaign among all stakeholders in the monitoring field and at all levels, so that concepts be accepted and choice-making be shared. This stage of the strategy will in fact start in 2012, with a demonstration consisting of the provision of standard solutions and reference values of ILC.

Keywords (thematic and geographic): **comparability of monitoring data, quality of monitoring data, certified reference material, certified reference solution, reference value, inter-laboratory comparison, strategy for metrological traceability**

1. INTRODUCTION

La Directive Cadre sur l'Eau, DCE (2000/60/EC), établit une politique communautaire pour la gestion des eaux intérieures de surface, des eaux souterraines, des eaux estuariennes et des eaux côtières, afin de prévenir et de réduire leur pollution, de promouvoir leur utilisation durable, de protéger leur environnement, d'améliorer l'état des écosystèmes aquatiques et d'atténuer les effets des inondations et des sécheresses.

Afin de respecter les exigences de la directive, les concentrations des polluants dans le milieu aqueux ne doivent pas dépasser pour les eaux de surface des limites indiquées comme « Normes de Qualité Environnementale », ou NQE, définies comme la « concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement »¹.

Pour les eaux souterraines, s'y ajoute des valeurs seuils pour polluants et indicateurs de pollution (directive 2006/118/CE, annexes I et II).

Les Normes de Qualité Environnementale sont utilisées dans le contexte de la DCE pour 2 types d'évaluation :

- Evaluation de l'état chimique, qui concerne les 41 substances « prioritaires » et « dangereuses prioritaires » de la DCE pour les eaux de surface. Il est à noter que la liste des substances prioritaires et leurs NQE associées doivent être revues tous les 4 ans.
- Evaluation de l'état écologique, qui concerne les substances dites « pertinentes » de la DCE. Les normes de qualité et les valeurs seuils de ces substances d'intérêt national sont déterminées au niveau national.

Les fondements de la DCE reposent sur la mise en œuvre de programmes de surveillance, de paramètres qualitatifs et quantitatifs, afin de mesurer l'état chimique des masses d'eau et leur évolution. L'évaluation de la qualité chimique des eaux repose sur la capacité des organismes en charge de la surveillance (structure(s) réalisant le prélèvement et l'analyse chimique) à assurer la comparabilité des données :

- § comparabilité des données générées au sein d'un même laboratoire,
- § comparabilité des données générées par les différents laboratoires mandatés dans les pays membres de l'union européenne,
- § comparabilité des données générées dans le temps et dans l'espace.

La Directive QA/QC (2009/90/CE), publiée en 2009 a fixé des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux. L'article 2 demande aux Etats membres de veiller à ce que les laboratoires ou les parties engagées par eux apportent la preuve de leur compétence dans l'analyse des mesurandes physico-chimiques ou chimiques. De plus, selon l'article 4 « Critères de performance minimaux pour les méthodes d'analyse », les États membres doivent veiller à ce que les critères de performance minimaux de toutes les méthodes d'analyse utilisées soient fondés sur une incertitude de la mesure inférieure ou égale à 50% ($k = 2$) estimée au niveau des NQE applicables et sur une limite de quantification inférieure ou égale à une valeur de 30% des NQE appropriées.

Pourquoi des laboratoires intervenant dans la surveillance de la qualité des eaux en application de la DCE doivent-ils prouver leur compétence ?

Parce que leurs données doivent être les plus exactes² possibles afin de permettre leur exploitation et leur comparabilité nationale et européenne.

Cela s'obtient en établissant leur traçabilité par une chaîne ininterrompue aux unités du Système International (SI) dans le meilleur des cas, ou à des références communes, quand la traçabilité au SI n'est pas possible.

Comment établir la traçabilité métrologique ? Le laboratoire dispose, quand ils existent, de trois outils pour y parvenir :

- l'utilisation de matériaux de référence certifiés (MRC),
- l'utilisation de méthodes primaires,

¹ Définition 35 de l'article 2 de la DCE

² le terme « fiable » est souvent utilisé mais n'est pas métrologiquement correct.

- la participation à des essais d'intercomparisons avec une valeur de référence comme valeur assignée.

Afin de pouvoir utiliser de manière efficace ces outils, il est nécessaire de bien comprendre leur fonction et d'en maîtriser leur utilisation.

L'objectif de ce document est double :

- expliquer comment assurer la qualité de ces données analytiques à travers une chaîne ininterrompue de traçabilité métrologique ;
- présenter également une stratégie à moyen terme, incluant les travaux européens en cours, à mettre en place pour assurer la traçabilité des analyses réalisées par les laboratoires dans le cadre des programmes de surveillance pour la DCE.

Pour remplir cet objectif, ce rapport se décline en quatre parties :

1. la première explicite les concepts ainsi que les outils disponibles (MRC et EIL),
2. la deuxième expose un état des lieux des MR,
3. la troisième partie analyse les besoins qu'il est nécessaire de combler,
4. la dernière partie propose une stratégie pour une mise en œuvre opérationnelle sur les prochaines années, compte tenu du nombre de substances à surveiller.

2. LES CONCEPTS

Les étapes fondamentales pour assurer la qualité des données et donc leur comparabilité sont montrées dans la Figure 1.

Ce schéma expose comment y parvenir en remplissant les trois conditions suivantes :

- ∅ l'établissement de leur traçabilité métrologique,
- ∅ la fidélité et la justesse des mesures (« exactitude »),
- ∅ l'association d'une incertitude.

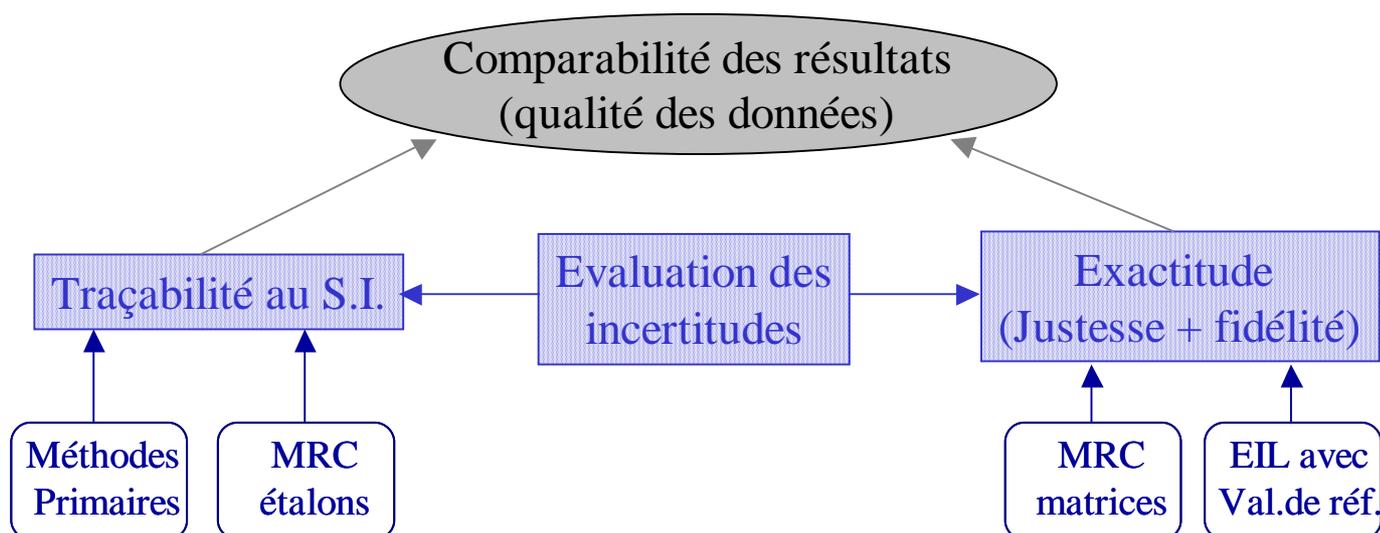


Figure 1 : Etapes nécessaires pour assurer la qualité des données analytiques

Pour cela, le laboratoire dispose d'outils :

- matériaux de référence certifiés (MRC) étalon et à matrice ,
- méthodes primaires (telles que la dilution isotopique associée aux techniques de spectrométrie de masse, la conductimétrie, la gravimétrie ou encore la titrimétrie),
- essais interlaboratoires (EIL) avec attribution d'une valeur de référence comme valeur assignée.

Certaines définitions et concepts issus de différentes normes et guides de référence dans le cadre de la métrologie internationale et indiqués dans la figure 1 sont brièvement rappelés ci-après.

2.1. Définitions

Traçabilité métrologique³ : la propriété d'un résultat de mesure selon laquelle ce résultat peut être relié à une référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue et documentée d'étalonnages dont chacun contribue à l'incertitude de mesure.

Incertitude de mesure³ : paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées.

Validation⁴ : confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les exigences particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies.

Justesse de mesure³ : étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence

Fidélité de mesure³ : étroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées.

Exactitude de mesure³ : étroitesse de l'accord entre une valeur mesurée et une valeur vraie d'un mesurande.

Matériau de référence⁵ : matériau suffisamment homogène et stable en ce qui concerne des propriétés spécifiées, qui a été préparé pour être adapté à son utilisation prévue pour un mesurage.

Matériau de référence certifié (MRC) : selon le Guide ISO 34⁵ : matériau de référence caractérisé par une procédure métrologiquement valide pour une ou plusieurs propriétés spécifiées, accompagné d'un certificat fournissant la valeur de la propriété spécifiée, son incertitude associée, et une déclaration de traçabilité métrologique. Selon le VIM³ : matériau de référence, accompagné d'une documentation délivrée par un organisme faisant autorité et fournissant une ou plusieurs valeurs de propriétés spécifiées avec les incertitudes et les traçabilités associées, en utilisant des procédures valables.

Procédure de mesure primaire (ou méthode de mesure primaire)³ : procédure de mesure de référence utilisée pour obtenir un résultat de mesure sans relation avec un étalon d'une grandeur de même nature.

Le Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) sous le couvert du CIPM (instance internationale de la métrologie) utilise pour ce concept le terme « méthode de mesure primaire », définie comme une méthode qui possède les plus hautes qualités métrologiques, dont la mise en œuvre est parfaitement décrite et comprise, pour laquelle l'incertitude est établie en termes d'unités SI et dont les résultats sont de ce fait acceptés sans référence à un étalon du mesurande⁶.

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 :

³ Guide JCGM 200:2012 *Vocabulaire international de métrologie — Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)*.

⁴ Norme NF EN ISO/CEI 17025:2005 - *Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais*.

⁵ FD ISO guide 34 :2010 – *Exigences générales pour la compétence des producteurs de matériaux de référence*

⁶ Bureau International des Poids et Mesures –Comité Consultatif pour la Quantité de Matière, 1995, 1, 38p

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

2.2. Comparabilité des données

La comparabilité des données, dans le temps et l'espace, avec d'autres données, comme par exemple des valeurs seuils ou des spécifications de produit, est uniquement possible lorsque l'établissement de la traçabilité métrologique et l'évaluation de l'incertitude de mesure sont assurés, ainsi que la vérification de la justesse et de la fidélité des mesures. Une mesure traçable au SI, qui ne soit ni juste, ni fidèle, n'a que peu de sens pour l'utilisateur.

La référence mentionnée dans la définition de traçabilité métrologique donnée par le VIM peut être une définition d'une unité de mesure sous la forme de sa réalisation pratique (la masse du prototype du kilogramme en platine irridé conservée au BIPM etc.), une procédure de mesure (par exemple la mesure de pH), qui indique l'unité de mesure dans le cas d'une grandeur autre qu'une grandeur ordinale ou un étalon. L'expression « traçabilité au SI » signifie la traçabilité métrologique à une unité de mesure du Système International d'unités.

La traçabilité métrologique d'un résultat d'analyse doit être établie par étalonnage de l'instrument de mesure, en utilisant des étalons appropriés et traçables à une référence démontrée. Toutefois, l'ensemble des étapes et/ou phénomènes amont du processus de mesure, telles que par exemple les étapes d'extraction/purification/minéralisation, les éventuels phénomènes de contamination/d'interférences doivent être renseignés par la caractérisation de la méthode.

Pour garantir la traçabilité métrologique des résultats, il est aussi nécessaire d'y associer les incertitudes. Cependant, comme l'indique le VIM, la traçabilité métrologique d'un résultat de mesure n'assure pas l'adéquation de l'incertitude de mesure à un but donné ou l'absence d'erreurs humaines.

Il est donc indispensable de s'assurer de l'adéquation des performances de la méthode de mesure choisie aux exigences requises.

2.3. Evaluation des performances de la méthode

L'évaluation des performances de la méthode et sa validation sont essentielles pour permettre au laboratoire de produire des données analytiques fiables.

En fait, il convient de rappeler que la traçabilité ne doit pas être confondue avec la justesse et la fidélité qui couvrent, respectivement, l'étroitesse d'accord entre la « valeur vraie » (correspondant à la valeur qui serait obtenue par mesure si la quantité pouvait être complètement définie) et la valeur mesurée, et l'étroitesse d'accord entre les résultats obtenus par une même procédure expérimentale répétée plusieurs fois selon des conditions prescrites.

Deux voies principales sont possibles pour évaluer les performances d'une méthode :

- l'utilisation des matériaux de référence certifiés à matrice.
- la participation à des essais interlaboratoires (EIL) avec valeur de référence.

2.4. Les matériaux de référence (MR)

Nous avons vu que les matériaux de référence sont une composante clé du système d'assurance qualité pour permettre la comparabilité des résultats d'une mesure : utilisation des MRC sous la forme d'étalons (soit des substances pures caractérisées par leur pureté ou la détermination des impuretés présentes, soit des solutions étalons) et la validation d'une méthode passe par l'utilisation des matériaux à matrice.

Comme indiqué dans le Guide ISO 33⁷, il est recommandé de disposer d'une documentation claire concernant le MRC et les valeurs définies de ses propriétés ; les valeurs de propriétés doivent en général

⁷ ISO Guide 33 : 2000 – *Utilisation des MRC*

avoir été certifiées et la documentation doit comporter un certificat préparé conformément aux indications du Guide ISO 31⁸.

Sous la terminologie « matériau de référence certifié » peuvent se retrouver des matériaux aux qualités métrologiques très hétérogènes. Les matériaux commercialement disponibles peuvent être répartis en 4 grandes catégories :

- les matériaux de référence avec valeur certifiée,
- les matériaux de référence avec valeur de référence,
- les matériaux de référence avec valeur indicative,
- les matériaux de référence pour contrôle de qualité en aveugle (le matériau est envoyé au laboratoire qui réalise son analyse ; une fois qu'il a renvoyé ses résultats au fournisseur, celui-ci lui fournit les résultats).

Le tableau 1 se propose de décrire les différents types de matériaux de référence disponibles sur le marché et leur domaine d'utilisation.

Tableau 1 : domaine d'utilisation des différents MR(C) disponibles

Matériau de référence	Ce que cela permet de faire	Ce que cela ne permet pas de faire
Matériau de référence avec valeur certifiée	<ul style="list-style-type: none"> § Composés purs, étalon de haute pureté : Démontrer/ Etablir la traçabilité métrologique des mesures ; § Démontrer la fidélité+ justesse de son étalonnage (MRC en solvant); § Démontrer fidélité+ justesse et donc l'exactitude de la méthode (MRC en matrice); § Démontrer le maintien des compétences dans le temps ; § Construire des cartes de contrôle ; 	
Matériau de référence avec valeur de référence *	<ul style="list-style-type: none"> § Démontrer la fidélité de son étalonnage (MRC en solvant); § Démontrer la fidélité de la méthode (MRC en matrice); § Démontrer le maintien des compétences dans le temps ; § Construire des cartes de contrôle 	<ul style="list-style-type: none"> § Démontrer la traçabilité métrologique des mesures (composés purs) ; § Démontrer la justesse de l'étalonnage ou de la méthode
Matériau de référence avec valeur indicative, informative, recommandée	<ul style="list-style-type: none"> § Développement de méthode § Garantir les conditions opératoires de l'analyse § Démontrer le maintien des compétences dans le temps § Construire des cartes de contrôle 	<ul style="list-style-type: none"> § Démontrer la traçabilité métrologique des mesures ; § Démontrer la justesse de l'étalonnage ou de la méthode;
MR pour contrôle de qualité en aveugle	<ul style="list-style-type: none"> § Développement de méthode § Garantir les conditions opératoires de l'analyse ; 	<ul style="list-style-type: none"> § Démontrer la traçabilité ; métrologique des mesures ; § Démontrer la justesse de son étalonnage ; § Démontrer la justesse et donc l'exactitude de la méthode ;

2.4.1. Le contenu d'un certificat

Selon le Guide 31, il convient que le certificat qui accompagne un MRC contienne toutes les informations essentielles à son utilisation : sans le certificat, le matériau, pour coûteuse que soit sa production, n'a pas de valeur.

⁸ ISO guide 31:2000 – *Matériaux de référence - Contenu des certificats et étiquettes*

Le contenu essentiel d'un certificat MRC est résumé dans la liste ci-dessous :

- Nom du matériau,
- Fabricant et code de fabrication du matériau,
- Description générale du matériau,
- Utilisation prévue,
- Instructions pour une utilisation appropriée,
- Instructions pour des conditions de stockage appropriées,
- Valeur(s) des propriétés certifiées, chacune étant accompagnée d'une détermination de l'incertitude.
- Méthode(s) utilisée(s) pour obtenir les valeurs des propriétés (de manière très détaillée lorsque les valeurs dépendent de la méthode de mesurage),
- Durée de validité, le cas échéant,
- Élément de traçabilité (comment a été déterminée la pureté du composé, a-t-elle été prise en compte pour le calcul de la concentration...).

En effet, la définition d'un MRC donnée dans le Guide ISO 30⁹ requiert la certification des valeurs des propriétés certifiées par une procédure qui établit le raccordement à une réalisation exacte de l'unité dans laquelle les valeurs de propriétés sont exprimées. Il convient, par conséquent, que la caractérisation d'un MRC puisse être idéalement raccordée au système SI ou à une échelle de mesure reconnue sur le plan international.

2.4.2. La production et les principaux producteurs de MRC

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

En Europe ce sont principalement l'IRMM-BCR (B), le BAM (D), le LGC (UK) et l'AIEA (I). 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 NIST (USA), le NRCC (Canada), le NIES (Japon) et le NIM (Chine).

Produire un MRC (à matrice ou non) est très coûteux, car cela nécessite du temps. Pour certifier un matériau de référence, il convient d'effectuer toutes 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 conditionnement,
- effectuer des tests d'homogénéité intra et inter conditionnement,
- réaliser les tests de stabilité dans le temps à différentes températures,
- caractériser les substances considérées par des comparaisons interlaboratoires, en général une dizaine d'experts, ou une méthode de référence primaire.
- établir l'incertitude associée à la valeur de chaque propriété avec son niveau de confiance
- émettre un certificat d'analyse

La production d'un MRC implique également 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 contrôlé au cours du temps. Par exemple, 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 comme dans la Figure 2.

⁹ FD ISO Guide 30:1995 et son amendement A1 :2008 – *Métrologie - Termes et définitions utilisés en rapport avec les matériaux de référence.*

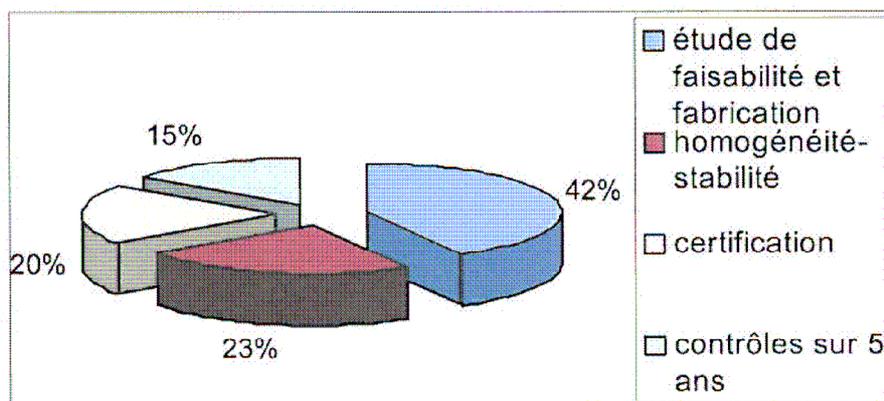


Figure 2 : Répartitions des coûts d'un MRC de pesticides

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'accorde 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 (qui contient dix herbicides, et se présente sous la forme d'un 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 € pour 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'application du référentiel ISO 17025 et la diffusion de nouveaux guides ISO sur les matériaux de référence,
- les législations qui recommandent par le biais de l'assurance qualité, l'utilisation de MRC. Ainsi, la nouvelle directive européenne sur l'eau, 2008/105/CE, devrait inciter les producteurs à développer des matériaux à des niveaux de concentration 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 35¹⁰. 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).

Avertissement : l'utilisateur doit garder à l'esprit que le choix du matériau de référence est toujours lié à l'objectif de performance de la méthode et / ou du besoin exprimé. La sélection d'un matériau de référence pertinent doit se faire en vérifiant l'adéquation des niveaux d'incertitude du MR avec les besoins identifiés.

2.5. Les EILs

Les essais interlaboratoires (EIL) sont définis comme l'organisation, l'exécution et l'évaluation d'essais ou de mesurages sur des échantillons identiques ou semblables par au moins deux laboratoires différents dans des conditions prédéterminées.¹¹

La mise en œuvre d'un essai interlaboratoires peut répondre à différents objectifs dont les trois principaux sont :

¹⁰ FD ISO guide 35 : 2006 : *matériaux de référence – Principes généraux et statistiques en vue de la certification*.

¹¹ Evaluation d'aptitude par comparaisons interlaboratoires. M. Désenfant, S. Amarouche ; 13^e Congrès de Metrologie (<http://www.lne.fr/publications/13e-congres-metrologie/actes/118-desenfant-evaluation-aptitude-comparaisons-interlaboratoires.pdf>)

- Attribuer une valeur consensuelle à une caractéristique d'un objet (par exemple un matériau de référence)
- Estimer l'exactitude (justesse et fidélité) d'une méthode de mesure
- Evaluer l'aptitude des laboratoires

Les référentiels normatifs associés et les outils statistiques diffèrent selon l'objectif de l'essai.

Les EIL organisés dans le but d'assigner une valeur consensuelle à une caractéristique d'un objet se réfèrent au guide ISO 35¹⁰. A noter que ce document n'est pas spécifique aux comparaisons interlaboratoires.

Les EIL organisés dans le but d'estimer la performance d'une méthode ont pour objet d'évaluer la justesse et la fidélité. Tous les participants doivent mettre en œuvre le même protocole. Le référentiel normatif est la norme NF ISO 5725, déclinée en six parties dont la plus utilisée est la partie 2 « *Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée* ».

Les EIL organisés dans le but d'évaluer l'aptitude des laboratoires sont appelés généralement essais d'aptitude. Le référentiel normatif sur le sujet est la norme NF EN ISO/CEI 17043 « *Exigences générales concernant les essais d'aptitude* ».

En particulier, concernant les valeurs assignées, la note 4.4.5.1 indique que « l'organisateur d'essais d'aptitude doit documenter la procédure permettant de déterminer les valeurs assignées pour les mesurandes ou les caractéristiques dans un programme d'essais d'aptitude particulier. Cette procédure doit tenir compte de la traçabilité métrologique et de l'incertitude de mesure exigée pour démontrer que le programme d'essais d'aptitude est adapté à son objectif. »

Dans le cas d'un essai d'aptitude, l'homogénéité de l'échantillon est primordiale et sa stabilité doit être contrôlée et garantie pendant toute la durée de l'exercice. Le coût de certification de la valeur de la propriété des échantillons de l'EIL constitue un frein à ce type de certification et les valeurs assignées, sont en général déterminées en prenant la moyenne par exemple des essais.

Cependant, la traçabilité de ces valeurs assignées, n'est pas toujours établie, pouvant de ce fait entraîner des problèmes d'interprétation et d'exploitation des résultats par la présence de biais éventuels. L'utilisation d'une méthode primaire pour assigner la valeur de référence permet d'assurer la traçabilité de celle-ci.

Au niveau européen, la base de données EPTIS¹² recense environ 1 500 EIL couvrant de nombreux secteurs d'activité et plus particulièrement environ 300 dans le domaine de l'eau. Les EIL sont donc un outil indispensable qui permet de pallier au manque de MRC à matrice dans certains secteurs (voir § 3).

3. DISPONIBILITES DES MATERIAUX DE REFERENCE VS LISTE DCE

Comme cela a été précisé dans le précédent chapitre, on trouve sous la terminologie « matériau de référence certifié » une large gamme de matériaux aux qualités métrologiques très hétérogènes.

Afin de guider et d'aider le lecteur dans sa démarche de sélection, les matériaux commercialement disponibles ont été répartis en 3 grandes catégories selon les critères établis par le tableau 1 :

- matériaux avec valeurs de référence certifiées,
- matériaux avec valeur de référence,
- matériaux avec valeur indicative.
- Les matériaux pour contrôle de qualité aveugle ne permettant ni de démontrer la traçabilité, ni de déterminer l'exactitude d'une méthode n'ont pas été intégrés dans ce chapitre.

La répartition est structurée par types de molécules : organiques, inorganiques (métaux et organométalliques), et paramètres physico-chimiques in situ et paramètres généraux.

¹² <http://www.eptis.bam.de/en/index.htm>

3.1. Matériau de référence certifié pour établir la traçabilité métrologique des mesures dans le domaine de molécules organiques

La grande diversité des molécules chimiques organiques (plus de 30 000 sont usuellement utilisées pour satisfaire nos modes de vie), implique préalablement une classification des molécules. Sur la base des stratégies mises en place au sein du Comité Consultatif Quantité Matière (CCQM) sous le couvert du CIPM (Bureau International des Poids et Mesures), les molécules chimiques ont été classées d'après leurs propriétés physico-chimiques pertinentes (polarité, poids moléculaire, volatilité, caractère d'hydrophobicité) d'une part par rapport aux enjeux environnementaux (interaction matrice) et d'autre part par rapport aux enjeux analytiques (routes analytiques mises en œuvre et effets possibles de la matrice).

Les tableaux suivants (Tableau 2 à 4) rendent compte de cette classification et de la disponibilité ou non de différents matériaux. Ils sont commentés dans les paragraphes suivants.

3.1.1. Les matériaux de référence de type composés de haute pureté

Comme cela a été précédemment expliqué, un matériau de référence avec une valeur certifiée se présentant sous la forme de composés purs, que l'on appelle également « étalon de haute pureté » permet d'établir la traçabilité métrologique des mesures.

L'utilisateur se doit d'être vigilant quant aux exigences qu'il doit attendre d'un étalon de haute pureté présentant les plus hautes qualités métrologiques. Pour être à même de juger « la qualité métrologique » de ce type d'étalon, il faut d'abord savoir en quoi consiste la pureté d'un composé organique .

Selon le CCQM, il s'agit de déterminer toutes les impuretés qu'il contient en mettant en œuvre de façon complémentaire un grand nombre d'outils analytiques adaptés à la nature des impuretés recherchées et à lui assigner une fraction massique relative au composé majoritaire (le plus souvent en mg/g). Les impuretés recherchées sont l'eau, les composés organiques, les composés organiques volatils (COV) que l'on désigne également par les solvants résiduels, et/ou les composés inorganiques. Pour qu'un MRC soit traçable au SI, il faut que sa pureté ait été déterminée au moyen de techniques analytiques permettant d'évaluer les impuretés de toutes ces natures. Par exemple, un matériau de référence dont la pureté aura été déterminée uniquement au moyen de méthodes chromatographiques (par exemple, GC-FID ou l'HPLC-UV), sans mettre en œuvre en parallèle des outils analytiques permettant d'évaluer et donc de tenir compte de la teneur en eau et des impuretés inorganiques, ne peut pas être traçable au SI. En effet la GC-FID ou l'HPLC-UV ne permettent ni de déterminer l'eau, ni les impuretés inorganiques.

Au vu de ces précisions, il en résulte que finalement peu d'étalon de haute pureté des molécules réglementées dans la DCE présente toutes les exigences requises pour être réellement traçables au SI (surlignés en bleu tableau 2).

Seuls les étalons de Fluoranthène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(g,h,i)perylène et d'atrazine répondent à ces exigences.

Quelques PCB, qui ne sont pas encore réglementés dans la DCE, comptent également des étalons de haute pureté traçables au SI.

Existent également des MRC d'autres HAP non réglementés dans la DCE, et des PBB produits par l'IRMM.

Concernant les molécules réglementées par la DCE, seules le p,p'DDT et la trifluraline disposent de composés solides à valeur de référence (tableau 3).

Pour finir, des matériaux de référence solides à composé unique et à valeur indicative sont disponibles pour pratiquement toutes molécules réglementées par la DCE comme le montre le Tableau 4, qui répertorie de façon non exhaustive quelques exemples de matériaux de ce type commercialisés (surlignés en orange). Ces matériaux permettent le développement de méthodes mais ne démontrent pas la traçabilité métrologique des résultats de mesures. L'utilisateur devra les choisir avec soin en tenant notamment compte, par exemple, de la pureté renseignée, même si aucun élément ne la justifiant n'est disponible.

3.1.2. Les matériaux de référence de type solutions de référence

De même, pour être traçables au SI, les solutions de référence à valeurs certifiées doivent avoir été fabriquées à partir de composés dont la pureté aura été rigoureusement déterminée.

Un certain nombre de solutions de ce type sont disponibles pour les molécules de la DCE telles que l'aldrine, la dieldrine, l'endrine, le 1,2 dichlorométhane, l'endosulfan, la trifluraline, les polybromodiphényléthers et tous les HAP réglementés.

De nombreuses autres molécules organiques qui ne sont pas réglementées par la DCE, telles que des pesticides organochlorés, ainsi que des PCB disposent de solutions de référence à valeurs certifiées qui permettent de démontrer la fidélité et la justesse d'un étalonnage.

La moitié des molécules réglementées par la DCE disposent de matériaux de référence à valeur de référence sous forme de solution. Il s'agit par exemple de la plupart des HAP ou encore de l'atrazine.

Enfin des solutions à composé unique et à valeur indicative sont disponibles pour pratiquement toutes les molécules réglementées dans la DCE comme le montre le Tableau 4 qui référence de façon non exhaustive quelques exemples de matériaux commercialisés.

Il existe également des mélanges de composés prêts à l'emploi, qui n'ont pas été compilés ici étant donné leur nombre important. Notons cependant que l'utilisation de ces mélanges est parfois contraignante car le solvant n'est pas toujours compatible avec tous les outils analytiques, ce qui est également valable pour les solutions mono-éléments, mais elles fixent également les proportions des composés les uns par rapport aux autres. De plus, ces solutions contiennent parfois plus de composés que ceux que l'on cherche à analyser.

Suite du document page suivante

Tableau 2 : Disponibilité des matériaux avec valeurs certifiées (évaluation de l'exactitude) dans le domaine de l'analyse des molécules organiques dans les systèmes aquatiques / interaction matrice

Scope Projet EMRP ENV08 ; NR : non renseigné

CLASSIFICATION		MATERIAU POUR LA TRACABILITE		MATERIAU EN MATRICE ENVIRONNEMENTALE																				
				MATRICE ENVIRONNEMENTALE ABIOTIQUE														MATRICE BIOTIQUE						
				EAU												MATIERE SOLIDE (SEDIMENT, MATIERE EN SUSPENSION)		ANIMALE			VEGETALE			
				Composé "pur"	Solvent	< 0,7µm MES = 0 mg/L			> 0,7µm MES < 50mg/L			> 0,7µm 50<MES < 250mg/L			> 0,7µm MES >250mg/L			Taux Carbone Organique		Taux lipidique				
COD faible	COD modéré	COD élevé	COD faible			COD modéré	COD élevé	COD faible	COD modéré	COD élevé	COD faible	COD modéré	COD élevé	CO faible	CO modéré	Non renseigné								
Molécules ioniques pka acide	Poids moléculaire : faible <200	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
	Poids moléculaire : intermédiaire 200-500	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	BCR 725	NR	NR	
	Poids moléculaire : haut >500	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Molécules ioniques pka basique	Poids moléculaire : faible <200	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
	Poids moléculaire : intermédiaire 200-500	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	BCR 725	NR	NR	
	Poids moléculaire : haut >500	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Molécules Polarité haute log Kow <3	NR	NR	SRM-1491a,SRM-1596,SRM-1647e,SRM-2260a,SRM-2270, NMIJ CRM-4213-a, NMIJ CRM-4002-a, SRM-3012, SRM-3010, NMIJ CRM-4048-a	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
	Poids moléculaire : intermédiaire 200-500	NIM-GBW060615	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
	Poids moléculaire : haut >500	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Molécules Polarité modérée	Poids moléculaire : faible <200	NR	SRM-1647, SRM-2260a, SRM-2270	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	SRM2974a	NR	NR	

3.1.3. Matériaux de référence à matrice pour démontrer les performances des méthodes ainsi que le maintien des compétences analytiques

MATERIAUX DE REFERENCE A MATRICE : EAU

Comme le montre les tableaux 3 à 4, il n'existe aucun matériau de référence certifié (ou non) à matrice dans l'eau.

En effet, la stabilité des composés organiques dans l'eau est difficile à garantir et les quantités importantes d'échantillon (environ 1L) entraînent des problèmes de stockage lors de la conservation.

Des études de faisabilité de MR dans l'eau totale seront conduites entre 2011 et 2014 au cours du projet européen de recherche ENV08 (« Traceable measurements for monitoring critical pollutants under the European Water Framework Directive (WFD) 2000/60/EC»). Des études seront menées sur des eaux dopées en matières organiques dissoutes (< 0,7µm MES = 0 mg/L, COD faible à modéré) ainsi que des eaux dopées en matières organiques dissoutes et en matières en suspension (> 0,7 µm MES < 50mg/L et 50<MES<250 mg/L). Les eaux salines ne seront pas prises en compte.

Ces matériaux compléteront le tableau 2 (zone verte), et plus particulièrement les HAP et PBDE réglementés par la DCE.

MATERIAUX DE REFERENCE A MATRICE : SEDIMENTS

Des normes de qualité environnementales n'existent pas pour les sédiments. Pourtant les sédiments constituent un réservoir potentiel de contaminants indicateurs de la qualité du milieu aquatique.

Le tableau 2 montre d'ailleurs que des MRC à valeur certifiée couvrent l'ensemble des molécules de polarité faible à modérée et sont disponibles en particulier pour les molécules de la DCE (PCB, HAP, PBDE), les pesticides organochlorés, les dioxines et certains composés organiques volatils (par exemple, naphthalène dans sédiment).

Bien que cette matrice ne semble pas la plus pertinente pour cette classe de substances, aucun MRC n'est actuellement disponible pour les molécules organiques ioniques ou de polarité moyenne à élevée.

Un gros manque d'informations est cependant notable concernant les caractéristiques qui permettraient de conclure quant à la pertinence d'utiliser les MR commercialisés et notamment sur le taux de carbone organique qu'il est important de connaître pour l'analyse de ces échantillons, la granulométrie, et les paramètres permettant de normaliser les valeurs mesurées.

L'utilisateur devra également se montrer vigilant par rapport aux instructions données dans le certificat pour une utilisation appropriée. Une prise d'essai minimale devra souvent être considérée.

MATERIAUX DE REFERENCE A MATRICE : LE BIOTE

Bien que le biote ne soit pas, à l'heure actuelle, considéré comme matrice de référence pour le rapportage dans le cadre des programmes de surveillance de la DCE (pas de Norme de Qualité Environnementale établie), exception faite de l'hexachlorobenzène et l'hexachlorobutadiène, il n'en demeure pas moins que, au regard de la grande difficulté analytique liée aux analyses sur matrices aqueuses, il puisse le devenir.

Comme le mettent en évidence les tableaux 2-3-4, il n'existe aucun matériau à matrice végétale ; les matériaux à matrice végétale développée pour satisfaire les enjeux de la garantie de la sécurité des produits alimentaires ne peuvent être considérés comme représentatifs du contexte des analyses environnementales en milieu aqueux.

S'agissant du biote animale, il existe des matériaux à matrice avec des valeurs certifiées pour les composés de polarité moyenne à faible (cf tableaux 2 et 3). Force est de constater qu'il n'existe aucun matériau à matrice couvrant les composés organiques de polarité élevée, composés organiques ioniques (exception faite du BCR 725). Ces observations sont cohérentes avec les connaissances historiques et besoins de surveillances inhérents qui portent sur les polluants organiques persistants : les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les polychlorobiphényles, les pesticides organiques chlorés.

Concernant ce type de matrice, dans les certificats, il manque des caractéristiques importantes pour le chimiste analyticien comme par exemple dans le poisson le taux de lipides, qui permettent de définir si le MR est en adéquation avec la matrice analysée en routine.

Comme pour les sédiments, l'utilisateur devra se montrer vigilant par rapport aux instructions données dans le certificat pour une utilisation appropriée. Une prise d'essai minimale devra souvent être considérée.

3.2. Matériau de référence certifié dans le domaine des métaux et molécules organo-métalliques

La disponibilité de MRC à matrices pour l'analyse élémentaire des quatre métaux de la liste prioritaire de la DCE et ceux relatifs au bon état écologique des milieux aquatiques a été recensée (Tableaux 5 à 7). Seuls les MRC produits par des Instituts de Métrologie, INM, pour lesquels des valeurs certifiées sont fournies, ont été pris en compte. Ils ne sont en général pas en adéquation avec les NQE car ils ont été produits soit par un institut non européen soit avant la parution de la Directive fille, 2008/105/CE (à l'exception du MRC d'eau souterraine, ERM-CA615, parution année 2010).

Tableau 5 : MATRICES EAUX (Valeurs certifiées par des INMs)

		EAU DE SURFACE	EAU SOUTERRAINNE	EAU DE REJETS	EAU DE MER
Substances métalliques prioritaires DCE	Cadmium	NIST-1640 a ; NIST-1643 e ; LGC-6019 ; NRC-SLRS-5 ; NIM-GBW-08607 ; NIM-GBW-08608 ; NIMJ-CRM-7201 a ; NIMJ-CRM-7202 a	ERM-CA615 ; BCR-609 ; BCR-610	BCR-713	LGC-6016 ; BCR-505 ; NRC-SLEW-3 ; NRC-NASS-6 ; NRC-CASS-5
	Mercure	NIST-1641 d ; NRC-ORMS-4	ERM-CA615		BCR-579
	Nickel	NIST-1640 a ; NIST-1643 e ; LGC-6019 ; NRC-SLRS-5 ; NIM-GBW-08607 ; NIM-GBW-08608 ; NIMJ-CRM-7201 a ; NIMJ-CRM-7202 a	ERM-CA615	BCR-713 ;	LGC-6016 ; BCR-505 ; NRC-SLEW-3 ; NRC-NASS-6 ; NRC-CASS-5
	Plomb	NIST-1640 a ; NIST-1643 e ; LGC-6019 ; NRC-SLRS-5 ; NIM-GBW-08607 ; NIM-GBW-08608 ; NIMJ-CRM-7201 a ; NIMJ-CRM-7202 a	ERM-CA615 ; BCR-609 ; BCR-610	BCR-713 ;	LGC-6016 ; BCR-505 ; NRC-SLEW-3 ; NRC-NASS-6 ; NRC-CASS-5
Substances métalliques surveillées pour le bon état écologique	Arsenic	NIST-1640 a ; NIST-1643 e ; NRC-SLRS-5 ; NIMJ-CRM-7201 a ; NIMJ-CRM-7202	ERM-CA615 ; BCR-609 ; BCR-610	BCR-713 ;	NRC-SLEW-3 ; NRC-NASS-6 ; NRC-CASS-5
	Chrome	NIST-1640 a ; NIST-1643 e ; NRC-SLRS-5 ; LGC-6019 ; NIM-GBW-08607 ; NIM-GBW-08608 ; NIMJ-CRM-7201 a ; NIMJ-CRM-7202 a		BCR-713 ;	NRC-SLEW-3 ; NRC-NASS-6 ; NRC-CASS-5
	Cuivre	NIST-1640 a ; NIST-1643 e ; NRC-SLRS-5 ; LGC-6019 ; NIM-GBW-08607 ; NIM-GBW-08608 ; NIMJ-CRM-7201 a ; NIMJ-CRM-7202 a	BCR-609 ; BCR-610	BCR-713 ;	LGC-6016 ; BCR-505 ; NRC-SLEW-3 ; NRC-NASS-6 ; NRC-CASS-5
	Zinc	NIST-1640 a ; NIST-1643 e ; NRC-SLRS-5 ; LGC-6019 ; NIM-GBW-08607 ; NIM-GBW-08608 ; NIMJ-CRM-7201 a ; NIMJ-CRM-7202 a			BCR-505 ; NRC-SLEW-3 ; NRC-NASS-6 ; NRC-CASS-5

Tableau 6 : MATRICES SEDIMENTS / BIOTE (Valeurs certifiées par des INMs)

		SEDIMENT EAU DOUCE	SEDIMENT EAU DE MER	BIOT-CRUSTACES	BIOT-POISSON
Substances métalliques prioritaires DCE	Cadmium	LGC-6187; LGC-6189; BCR-280R; BCR-701; NIM-GBW07309; NIM-GBW07310; NIM-GBW07311; NIM-GBW07319; NIM-GBW07320; NIM-GBW07321; NIM-GBW07323	BCR-277R; BCR-320R; NIST-1646 a; NIST-2702; NIST-2703; NRC-MESS-3; NRC-PACS-2; NRC-HISS-1	NIST-2976; NIST-1566b; NRC-LUTS-1; NRC-TORT-2	NRC-DOLT-4; NRC-DORM-3
	Mercuré	LGC-6187; BCR-280R; NIM-GBW07309; NIM-GBW07310; NIM-GBW07311; NIM-GBW07319; NIM-GBW07320; NIM-GBW07321; NIM-GBW07323	ERM-CC580; BCR-277R; BCR-320R; NIST-2702; NIST-2703; NIM-GBW07315; NRC-MESS-3; NRC-PACS-2;	NIST-2976; NIST-1974B; NIST-2974A; NIST-1566b; NRC-LUTS-1; NRC-TORT-2	BCR-463; ERM-CE464; NIST-1947; NIST-1946; NRC-DOLT-4; NRC-DORM-3
	Nickel	LGC-6187; LGC-6189; BCR-280R; BCR-701; NIM-GBW07309; NIM-GBW07310; NIM-GBW07311; NIM-GBW07319; NIM-GBW07320; NIM-GBW07321; NIM-GBW07323	BCR-277R; BCR-320R; NIST-2702; NIM-GBW07315; NRC-MESS-3; NRC-PACS-2; NRC-HISS-1	NIST-1566b; NRC-LUTS-1; NRC-TORT-2	NRC-DOLT-4; NRC-DORM-3
	Plomb	LGC-6187; LGC-6189; BCR-280R; BCR-701; NIM-GBW07309; NIM-GBW07310; NIM-GBW07311; NIM-GBW07319; NIM-GBW07320; NIM-GBW07321; NIM-GBW07323	LGC-6137; BCR-320R; NIST-1646 a; NIST-2702; NIST-2703; NIM-GBW07315; NRC-MESS-3; NRC-PACS-2; NRC-HISS-1	NIST-2976; NIST-1566b; NRC-LUTS-1; NRC-TORT-2	NRC-DOLT-4; NRC-DORM-3
Substances métalliques surveillées pour le bon état écologique	Arsenic	LGC-6187; LGC-6189; BCR-280R; NIM-GBW07309; NIM-GBW07310; NIM-GBW07311; NIM-GBW07319; NIM-GBW07320; NIM-GBW07321; NIM-GBW07323	LGC-6137; BCR-277R; BCR-320R; NIST-1646 a; NIST-2702; NIST-2703; NIM-GBW07315; NRC-MESS-3; NRC-PACS-2; NRC-HISS-1	NIST-2976; NIST-1566b; NRC-LUTS-1; NRC-TORT-2	NIST-1947; NIST-1946; NRC-DOLT-4; NRC-DORM-3
	Chrome	LGC-6187; LGC-6189; BCR-280R; BCR-701; NIM-GBW07309; NIM-GBW07310; NIM-GBW07311; NIM-GBW07319; NIM-GBW07320; NIM-GBW07321; NIM-GBW07323	LGC-6137; BCR-277R; BCR-320R; NIST-1646 a; NIST-2702; NIM-GBW07315; NRC-MESS-3; NRC-PACS-2; NRC-HISS-1	NRC-LUTS-1; NRC-TORT-2	NRC-DORM-3
	Cuivre	LGC-6187; LGC-6189; BCR-280R; BCR-701; NIM-GBW07309; NIM-GBW07310; NIM-GBW07311; NIM-GBW07319; NIM-GBW07320; NIM-GBW07321; NIM-GBW07323	BCR-277R; BCR-320R; NIST-1646 a; NIM-GBW07315; NRC-MESS-3; NRC-PACS-2; NRC-HISS-1	NIST-2976; NIST-1566b; NRC-LUTS-1; NRC-TORT-2	NIST-1947; NRC-DOLT-4; NRC-DORM-3
	Zinc	LGC-6187; LGC-6189; BCR-280R; BCR-701; NIM-GBW07309; NIM-GBW07310; NIM-GBW07311; NIM-GBW07319; NIM-GBW07320; NIM-GBW07321; NIM-GBW07323	LGC-6137; BCR-277R; BCR-320R; NIST-1646 a; NIST-2702; NIST-2703; NIM-GBW07315; NRC-MESS-3; NRC-PACS-2; NRC-HISS-1	NIST-2976; NIST-1566b; NRC-LUTS-1; NRC-TORT-2	NIST-1947; NRC-DOLT-4; NRC-DORM-3

Tableau 7 : MATRICES SEDIMENTS / BIOTE (Valeurs certifiées par des INMs)

		SEDIMENT EAU DOUCE	SEDIMENT EAU DE MER	BIOT-CRUSTACES	BIOT-POISSON
Spéciation	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT	BCR-646	BCR-462 (TBT; DBT); NRC-HIPA-1 (TBT); NRC-SOPH-1 (TBT, DBT)	ERM-CE477 (TBT, DBT, MBT)	
	MetHg		ERM-CC580	NIST-2976; NIST-1974B; NIST-2974A; NIST-1566b; NRC-LUTS-1; NRC-TORT-2	BCR-463; ERM-CE464; NIST-1947; NIST-1946; NRC-DOLT-4
	AsBet				BCR-627

Pour les matériaux sous forme liquide, on dénombre un nombre conséquent de MRC pour les eaux de surface et à un degré moindre pour les eaux de mer. En revanche, ils apparaissent nettement insuffisants pour les eaux souterraines et de rejets.

Pour les matériaux sous forme solide, les MRC de sédiments d'eau douce et d'eau de mer semblent à priori en nombre suffisant. Pour les biotes, les MRC recensés sont plutôt rares et il conviendrait d'en développer à condition que ce type d'échantillons soit vraiment représentatif d'un bon état écologique des masses aquatiques (phénomène de préconcentration).

L'analyse de spéciation étant relativement récente, quelques MRC à matrice sous forme solide, sédiments et biotes, existent pour les composés organométalliques de l'étain, du mercure et de l'arsenic. Leur absence est manifeste pour les matrices liquides en raison soit d'un manque de stabilité dans les eaux soit d'une réalité écologique.

On peut rappeler qu'en ce qui concerne les solutions étalons métalliques utilisées pour étalonner les appareils d'analyse physico-chimique, elles sont disponibles en grande quantité sur le marché. Cependant très peu d'entre elles ont le statut de MRC comme celles proposées par le LNE, le NIST, le CENAM et le GUP TSIKV. Ces solutions 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 très largement utilisées par les laboratoires. Leur traçabilité n'est cependant pas toujours établie. Dans le cadre des travaux du Bureau National de Métrologie, le LNE a mis en évidence des écarts supérieurs de quelques pourcents du titre garanti par les fabricants¹³. Une prudence est conseillée quant à l'utilisation de ces solutions étalons « commerciales ».

suite du document page suivante

¹³ communication orale au Congrès International de Métrologie, octobre 1999, Bordeaux. Tirés à part des actes disponibles sur demande au centre de Documentation du LNE : service.documentation@lne.fr

Bilan pour les paramètres physico-chimiques in situ :

Il existe des matériaux de référence certifiés pour les mesures de pH et de conductivité.

Pour les mesures de pH, tout le domaine est bien représenté. Pour les mesures de conductivité, les domaines des faibles conductivités (inférieures à 25 µS/cm) et des fortes conductivités (supérieures à 12,8 mS/cm) sont peu représentés. Cependant, lorsque les MRC existent, la traçabilité est néanmoins parfaitement établie.

Pour assurer l'exactitude des mesures de pH, on constate qu'il existe peu de MRC dans des matrices d'eau souterraine et d'eau de mer. Pour les mesures de pH plutôt basique, les MRC de rivière ne sont pas représentés.

Pour les mesures de conductivité, les MRC en milieu chargé sont inexistantes, mais ceci traduit le fait que les eaux naturelles sont très peu ou moyennement chargées. Il manque cependant des MRC d'eau de mer certifiés en conductivité et en pH. Au moins un MRC certifié en conductivité est disponible pour les autres types d'eau.

Pour les mesures d'oxygène dissous, il n'existe ni matériaux de référence à matrice ni de solutions étalons en vue d'établir la traçabilité.

Bilan pour les paramètres généraux :

En ce qui concerne les paramètres généraux, il y a un nombre important de MRC à matrice avec valeur certifiée pour les eaux potables, les rivières et les lacs. La quantité de MRC est plus réduite pour les eaux souterraines, mais d'un point de vue matrice, celles-ci étant proche des eaux potables, les MRC eaux potables peuvent souvent être utilisés. Il existe aussi pour certains éléments des valeurs indicatives.

La plus grande part des paramètres généraux sont couverts par différents MRC à matrice, à l'exception de la DBO5, du phosphore total, des nitrites, des cyanures et de la chlorophylle pour lesquels il n'existe aucun MRC à matrice et pour les phosphates et la turbidité pour lequel le nombre de MRC à matrice est réduit.

4. IDENTIFICATION DES BESOINS A SATISFAIRE

4.1. Besoins identifiés à partir des résultats des programmes de surveillance DCE

Les programmes de surveillance DCE reposent sur la mise en place de réseaux de suivi des milieux à l'échelle de districts hydrographiques et visent à évaluer l'état "Quantitatif" et "Qualitatif" de l'ensemble des masses d'eau. Les principes de surveillance définis dans la DCE ont d'ores et déjà conduit à une révision importante des réseaux de surveillance existants et impliqueront de penser, disposer et construire de nouveaux schémas métrologiques.

Sur la base des connaissances acquises et des retours d'expériences de l'ensemble des actions engagées depuis plus de 10 ans (Recherche des Substances Dangereuses dans l'Eau (RSDE), bilan SOeS sur les micropolluants etc.), plusieurs éléments de stratégie peuvent être proposés.

4.1.1. Sur la base des actions du RSDE 2

Sur l'ensemble des recherches entreprises dans les eaux de rejets couverts par le RSDE, 60 % des analyses se concentrent sur 4 classes de molécules chimiques :

- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
- les alkylphénols (AKP)
- les composés organiques halogénés volatils (COHV)
- les métaux.

S'agissant des molécules inorganiques (métaux), les bases d'un "schéma métrologique" existent grâce aux organisations de campagnes d'essais d'intercomparaison avec valeurs de référence qui permettent aux laboratoires de démontrer l'exactitude de leurs méthodes de mesure¹⁴.

S'agissant des composés organiques (HAP, COHV et AKP), la situation est bien différente. Il n'existe aucun matériau de référence certifié à matrice commercialement disponible. Pour les COHV et les HAP, des matériaux de référence en solution existent et permettent aux laboratoires d'établir la traçabilité de leurs résultats de mesures. Par contre, il n'existe aucun MRC permettant d'établir la traçabilité métrologique des mesures d'alkylphénols (l'un des aspects non négligeables concernant cette molécule étant la définition du mesurande). L'un des enjeux demeure donc la démonstration de la justesse des analyses "organiques" ce qui, dès lors que l'on se positionne dans des principes de réduction des rejets (susceptibles d'avoir des impacts technico-économiques majeurs) et pollueur-payeur, est loin d'être sans importance, d'autant plus si l'on considère la grande complexité des matrices ciblées.

4.1.2. Sur la base des résultats du bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux

Le 17 octobre 2010, le bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux était publié à l'occasion des 1 an d'existence du plan national micropolluants 2010-2013¹⁵. Les principaux enseignements de ce bilan sur la présence des micropolluants dans les eaux sont résumés ci dessous.

Les pesticides :

Tableau 10 : Bilan de présence des pesticides dans les eaux en France

		EAUX		SEDIMENTS	
Pesticides les plus quantifiées		Pesticides les plus quantifiés	Pesticides les plus déclassants	Pesticides les plus quantifiés	Pesticides les plus déclassants
Eaux de surface/ Cours d'eau	Métropole	AMPA ; DEA ; glyphosate ; diuron ; naled ; 2,4-D ; IPU ; chlortoluron ; métolachlore ; atrazine ; bentazone ; aminotriazole	diuron; IPU	Naled ; tridémorph ; biphényle ; métazachlore ; DDT44' ; DDE44' ; endosulfan bêta ; métolachlore ; diuron	
	DOM	chlordécone	HHCH bêta	Chlordécone ; anthraquinone ; DDT44' ; HCH bêta	
Eaux de surface/ Plans d'eau	Métropole	2-hydroxyatrazine ; métolachlore ; AMPA ; sulfosate ; DEA ; 2,4-D ; diuron ; chlortoluron ; IPU ; hydroxy-terbutylazine ; bentazone ; acétochlore		Terbutylazine ; biphényle ; DDE44' ; DDT44'	
	DOM				
Eaux souterraines	Métropole	DEA ; atrazine ; déisopropyl-déséthyl-atrazine ; simazine ; DIA ; terbutylazine déséthyl	DEA ; déisopropyl-déséthyl-atrazine ; atrazine ; bentazone ; 2,6 dichlorobenzamide		
	DOM	HHCH beta ; chlordécone ; DEA ; dieldrine ; heptachlore epoxide <i>trans</i> ; atrazine ; DIA ; diuron	Chlordécone ; HHCH bêta ; AMPA		

¹⁴ Bilan essai d'aptitude métaux eau résiduaire faible concentration avec valeur de référence (4 métaux DCE +chrome et sélénium), rapport Aquaref –LNE2010

¹⁵ Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux Période 2007-2009 . Etudes et documents n° 54, octobre, 2011.

Les résultats des campagnes de mesure sur la période 2007-2009 mettent en avant que :

- Pour les eaux de surface en métropole : prévalence de glyphosate et son métabolite AMPA
- Pour les eaux souterraines en métropole : prévalence des produits de dégradation de pesticides (y compris pesticides interdits) notamment de l'atrazine.
- Pour les DOM : la chlordécone, les produits de dégradation de pesticides (y compris pesticides interdits) notamment l'atrazine.

La traçabilité métrologique de ces résultats de mesures, ainsi que l'exactitude des méthodes analytiques ne peut être rigoureusement obtenue pour ces polluants, à l'exception de l'atrazine, et des pesticides chlorés de type POP.

Autres molécules.

Tableau 11 : Bilan de présence des micropolluants hors pesticides dans les eaux en France

Micropolluants les plus quantifiés		Eaux				Sédiments			
		Micropolluants organiques	Micropolluants métaux et métalloïdes	Micropolluants organométalliques	Autres éléments	Micropolluants organiques	Micropolluants métaux et métalloïdes	Micropolluants organométalliques	Autres éléments
Eaux de surface/ Cours d'eau	Métropole	HAP; Phtalates	Aluminium; Baryum; Manganèse; Bore; Fer; Zinc		Cyanures totaux	Dioxines; HAP			
	DOM	HAP; Phtalates; Alkylphénols	Aluminium; Bore; Fer; Baryum; Manganèse	Espèces de l'étain	Fluor	Phtalates; HAP		Espèces de l'étain	
Eaux de surface/ Plans d'eau	Métropole	Dioxines ; HAP			Cyanures libres; Cyanures totaux; Chlorates	Dioxines; HAP			
	DOM								
Eaux souterraines	Métropole	Hydrocarbures et indices liés; COHV et solvants chlorés; HAP	Baryum; Bore; Fer; Magnésium; Aluminium; Cuivre; Zinc		Fluor; Cyanures totaux				
	DOM	Hydrocarbures et indices liés; COHV et solvants chlorés; HAP	Fer ferreux; Bore; Lithium; Zinc; Fer; Aluminium; Cuivre; Arsenic; Baryum		Fluor; Cyanures totaux				

En métropole, les molécules les plus recherchées (hors pesticides) dans les eaux sont les HAP, les solvants chlorés et les PCB.

Dans les cours d'eau, les HAP, les métaux et les phtalates sont les molécules les plus quantifiées (>10% quantification) dans les eaux et les sédiments.

Les PBDE et les PCB retrouvent de manière prépondérantes dans les sédiments (>10% quantification).

Dans les plans d'eau, les dioxines et furanes, les HAP et les métaux sont les molécules présentant des taux de quantification > à 10% dans les eaux comme les sédiments.

Les PBDE et les PCB sont pour leur part plus présents dans les sédiments.

Dans les eaux souterraines, exception faite des pesticides et des métaux, les fréquences de quantification de micropolluants organiques sont généralement < à 1%. Seules les composés organiques halogénés volatils, les HAP, les métaux et éléments minéraux tels que les cyanures et le fluor présentent des taux de quantification > à 1%.

Les micropolluants hors pesticides sont sources de dépassements des normes de qualité sur près de 40% des points de mesures dans les cours d'eau, 7% dans les plans d'eau et 7% dans les eaux souterraines. La grande majorité des dépassements dans les eaux superficielles sont liées aux HAP et aux PBDE, dans les eaux souterraines ce sont principalement les COHV et les métaux.

Les bases d'un schéma métrologique existent pour les polluants historiques : HAP, PCB, métaux, dioxines et furanes, pour établir la traçabilité métrologique des mesures. Il n'en est pas de même pour les matériaux à matrice qui n'existent pas pour les eaux naturelles, exception faite de certains métaux.

L'un des enjeux fort demeure donc la démonstration de la justesse des analyses "organiques" ce qui, dès lors que l'on se positionne dans un principe de rapportage est critique d'autant plus en prenant la grande complexité des matrices ciblées en compte.

4.1.3. Sur la base des éléments des campagnes exceptionnelles eaux de surface métropole et DOM (2012) et eaux souterraines DOM (2012).

Les campagnes exceptionnelles réalisées en 2011-2012 ont pour objectifs de mettre en évidence les polluants à intégrer à la surveillance dès 2014. Ces campagnes visent donc des substances pour lesquelles il y a peu ou pas assez de données de présence dans les milieux aquatiques français. Une liste consolidée pour la surveillance devra être proposée dès juin 2013.

Parce que bon nombre de ces molécules appartiennent encore au domaine de la recherche académique, il n'existe pas de schéma métrologique pour permettre aux laboratoires d'établir la traçabilité de leurs mesures et l'exactitude de leurs analyses pour assurer la fiabilité de leurs mesures comme cela est exigible dans un contexte réglementaire.

De plus, il n'existe aucune référence commune de type normatif à même de pallier ces manques. Il sera par conséquent nécessaire de créer des ponts avec les équipes universitaires parties prenantes dans ces campagnes afin de prioriser les molécules sur lesquelles les besoins métrologiques seront les plus urgents, et ce dès 2013.

4.2. Besoins métrologiques pour les outils complémentaires de surveillance des milieux.

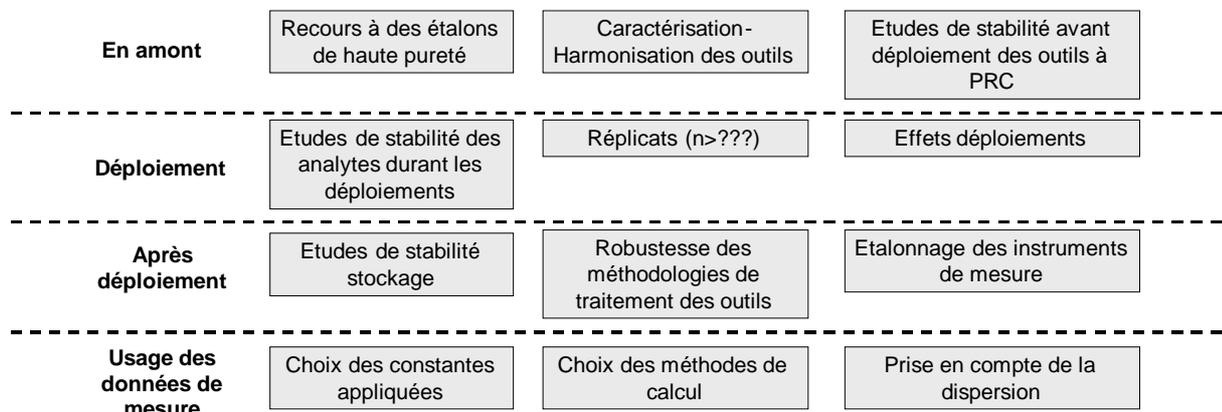
4.2.1. Aspects échantillonneurs passifs/intégratifs

Un état de l'art et les perspectives sur les besoins métrologiques pour les approches intégratives pour le suivi de l'environnement a été réalisé en 2009 par le LNE¹⁶. Un travail de synthèse bibliographique axé sur la métrologie avec pour objectifs d'identifier les limitations, les manquements et les verrous liés aux deux phases de développement et de validation des échantillonneurs passifs (étapes nécessaires à leur mise en oeuvre dans le cadre des programmes de surveillance) a ainsi été réalisé.

Une seconde action d'analyse a permis d'identifier et de proposer des moyens et/ou des approches métrologiques à envisager afin de progresser dans la validation de ces outils émergents et dans la qualité, la traçabilité et la comparabilité des données de mesure.

Suite du document page suivante

¹⁶ Ce livrable doit être intégré au livrable applicabilité des échantillonneurs passifs dans le contexte DCE, livrable en cours de finalisation AQUAREF.



A quelles données les comparer ??

Figure 3 : Concepts métrologiques simplifiés à implanter dans les démarches de caractérisation des échantillonneurs passifs.

Ce qui était proposé dans le rapport Aquaref 2009¹⁷ reste entièrement d'actualité. Il s'agissait d'effectuer :

- un travail d'évaluation des niveaux d'incertitudes des mesures fournies par les échantillonneurs passifs. Le travail s'orientera sur la détermination des différentes sources d'incertitudes et l'évaluation de leur contribution dans l'incertitude globale. Ce travail devrait permettre de mettre en avant les points prioritaires sur lesquels devront se focaliser les efforts de recherche et les efforts métrologiques,
- un travail d'évaluation des besoins en matériaux de référence et matériaux de référence certifiés nécessaires à un transfert des échantillonneurs passifs vers les organismes en charge des suivis des milieux DCE afin d'assurer l'exactitude, la traçabilité et donc la comparabilité des mesures établies à l'aide des échantillonneurs passifs.

Par ailleurs, les résultats obtenus lors de l'essai d'intercomparaison sur les échantillonneurs passifs organisé par Aquaref en 2010 ont mis en évidence que la comparabilité des données de mesure issues de ce type était loin d'être acquise. Ainsi un certain d'actions scientifiques et documentaires ont été identifiées comme indispensables. On citera notamment le besoin d'harmonisation des constantes d'étalonnages des outils, le besoin de connaître les incertitudes de mesures fournies par ces outils, le besoin de disposer de matériaux de référence.

4.2.2. Aspects capteurs et analyseurs en ligne ou portables

Actuellement, deux projets de normes sur l'évaluation des performances des analyseurs en lignes et portables par rapport à des exigences de performances définies sont en cours de rédaction au niveau du comité européen de normalisation (CEN). La notion de traçabilité n'est pas à ce jour incluse dans ces projets de normes, ni l'évaluation de l'exactitude de mesure à travers l'utilisation de MRC. L'exactitude est cependant intégrée, notamment par comparaison avec une méthode dite de référence (en fait une méthode d'analyse classique de laboratoire). Cependant pour certains de ces outils, la notion de mesurande est un point clé. L'analyse peut par exemple se faire directement dans le milieu, ou en ligne après un prélèvement, avec une filtration intégrée ou non etc. Par ailleurs, pour certains systèmes, les mesures effectuées sont parfois difficiles à relier avec un ou des paramètres physico-chimiques (cas par exemple de la fluorescence à une longueur d'onde d'émission et une longueur d'onde d'absorption fixées qui intègrent toutes les molécules susceptibles de fluorescer avec des rendements variables selon les molécules). Enfin, le choix de la méthode de référence peut être délicat et la traçabilité démontrée de cette méthode doit être faite.

¹⁷ Une vision métrologique sur les approches intégratives du suivi de l'environnement, rapport Aquaref – LNE 2009

4.2.3. Aspects biomarqueurs

L'application d'outils écotoxicologiques pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques est désormais un enjeu majeur. Ces outils permettent d'intégrer l'ensemble de la contamination tout en considérant la biodisponibilité et la métabolisation des polluants ainsi que leurs effets sur les organismes. Plusieurs travaux de référence préconisent leur utilisation pour la surveillance des milieux aquatiques comme outils complémentaires de surveillance des milieux (i.e. analyses chimiques et biocénologiques), notamment dans un contexte de rationalisation des coûts des opérations de surveillance de l'environnement

Les besoins de mise en place et de stratégie de déploiement d'une traçabilité métrologique n'ont pas été abordés ici ; cependant cela ne signifie en aucun cas qu'ils sont secondaires. La première actualisation de ce document permettra d'y remédier.

4.3. Stratégies à développer à partir des classements et de disponibilité ou non des MR

4.3.1. Molécules organiques

STRATEGIE LIEE AU MANQUE DE MRC

Finalement, de nombreux composés organiques réglementés dans la DCE ne disposent pas encore de MRC sous forme d'étalons de haute pureté, pour établir la traçabilité métrologique de mesures, ou de solutions pouvant être mises en œuvre pour démontrer l'exactitude de son étalonnage. Il s'agit des molécules suivantes: chloroalcanes, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, dichlorométhane, di(2-éthylhexyl)phthalate, diuron, nonylphénols, octylphénols, pentachlorobenzène, trichlorobenzènes, trifluraline, composés du tributylétain, tétrachlorure de carbone, isoproturon, tétrachloroéthylène trichloroéthylène et hexachlorobutadiène.

De plus, certains composés ne disposent ni de MRC sous forme d'étalons de haute pureté ou de solution, ni de MRC à matrice, il s'agit des chloroalcanes, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, dichlorométhane, diuron, DEHP, isoproturon, nonylphénols, octylphénols et triéthylène.

Enfin, certains composés disposent de MRC à matrices mais pas de MRC sous forme d'étalon pur, tels que les diphenyléthers bromés, l'hexachlorobutadiène, le pentachlorobenzène, les composés de tributylétain et le trichlorobenzène.

Il en ressort donc que disposer d'étalons purs pour ces substances de la liste prioritaire devrait devenir une priorité. Mais il reste à déterminer un ordre de priorité.

La situation concernant les MRC à matrices pour des substances organiques dans l'eau est encore plus problématique car il n'y en a aucun. En effet, la production de MRC à matrice aqueuse pose de nombreuses contraintes quand à leurs préparation, stockage et utilisation. Ces problèmes sont amplifiés par la difficulté de faire en sorte que la matrice et le mesurande restent homogènes et stables. La difficulté ne réside pas seulement dans la préparation du matériau, mais principalement dans la préservation de sa composition au cours du temps. Les principaux problèmes concernant la préparation de ces MRC sont :

- les niveaux de concentrations relativement bas de la plupart des contaminants organiques dans l'eau qui exigent de manipuler ou transférer de grands volumes d'échantillons, ce qui est susceptible de conduire à des problèmes de contaminations transversales ou à des dilutions inexacts et imprécises, mais également à des problèmes de conservation,
- la tendance pour certains composés présentant une faible solubilité dans l'eau à s'adsorber sur des particules en suspension ou colloïdales, compte-tenu du caractère fortement lipophile (exprimé par un coefficient de partition de l'octanol-eau (Kow)),
- l'instabilité de certains de ces produits organiques, car ils peuvent avoir une tendance à subir des hydrolyses, métabolisation (biodégradation) ou des réactions photochimiques,

- l'activité micro-biologique résiduelle des échantillons peut également occasionner des effets néfastes sur la stabilité.

Une première solution devrait être apportée par le projet européen de recherche ENV08 (dans lequel le LNE intervient) qui a pour mission de fournir des études de faisabilité de MRC pour les HAP et PBDE réglementés par la DCE dans l'eau totale (fraction dissoute et fraction particulaire) hors eaux salines et eaux fortement chargées en matières en suspension (MES) et carbone organique dissout (COD).

Afin de combler rapidement ce manque, et en attendant les résultats du projet ENV08, une solution pourrait être de fournir des kits de dopage lors d'un essai interlaboratoires. Ce kit pourrait être par exemple, une solution des composés d'intérêt en solvant (miscible à l'eau), une eau synthétique et des MES dopées. Les laboratoires participant devraient reconstituer la matrice et la valeur de référence serait fournie pour la matrice reconstituée.

L'analyse des particules en suspension demeure un problème puisqu'il n'existe aucun MRC approprié pour cette matrice, or la DCE exige des analyses dans l'eau totale pour les composés s'adsorbant préférentiellement sur les MES (tels que les PBDE, PCB...).

STRATEGIE LIEE A L'INADEQUATION DES MRC DISPONIBLES

Niveaux de concentration

Les normes de qualité environnementale fixent des seuils pour tous les polluants de la liste prioritaire et certains autres polluants. Dans la plupart des cas, même si ce n'est pas référencé dans les tableaux, seuls quelques MRC, et particulièrement pour les composés inorganiques présentent des valeurs certifiées adaptées aux NQE. A ces exceptions près, la majeure partie des MRC disponibles n'est pas directement utilisable dans le cadre de la DCE.

Ces différentes observations mettent en avant la nécessité de développer des MRC à des niveaux de concentration plus appropriés. Par conséquent il est nécessaire de prioriser les besoins et émettre un classement quand aux composés dont les besoins en MRC sont les plus urgents. Dans un premier temps, une solution serait de développer des méthodes de références capables d'atteindre les niveaux de concentrations requis par la DCE pour fournir des valeurs de référence lors d'essais interlaboratoires.

Composés cibles

Les MRC actuellement disponibles ne sont pas toujours adaptés à une utilisation dans le cadre de la DCE. Par exemple, certains MRC comportent un nombre de composés très largement supérieur à ceux visés par l'analyse (par exemple : un MRC HAP en solution peut comporter une liste d'une vingtaine de congénères alors que seulement huit d'entre eux sont réglementés). Or certifier un MRC pour plusieurs paramètres ou analytes aura par conséquent un prix plus élevé.

La meilleure option serait de certifier des matériaux pour une certaine classe des paramètres (par exemple pour les HAP, ou pour des pesticides ou pour des oligo-éléments, etc.) mais en incluant tous les congénères règlementés correspondant à une classe. Cette démarche permettrait la production de MRC ciblés tout en gardant leur prix à des niveaux raisonnables.

4.3.2. Métaux et organométalliques

La disponibilité de MRC à matrices pour l'analyse élémentaire des quatre métaux de la liste prioritaire de la DCE et ceux relatifs au bon état écologique des milieux aquatiques a été recensée. Il ne tient compte uniquement que des MRC produits par des Instituts de Métrologie, INM, pour lesquels des valeurs certifiées sont fournies. Pour les matériaux sous forme liquide, on dénombre un nombre conséquent de MRC pour les eaux de surface et à un degré moindre pour les eaux de mer. En revanche ils apparaissent nettement insuffisants pour les eaux souterraines et de rejets. Des MRC d'eau de boisson peuvent être employés pour palier au manque de MRC d'eaux souterraines en raison de matrices comparables.

Pour les matériaux sous forme solide, les MRC de sédiments d'eau douce et d'eau de mer semblent à priori en nombre suffisant. Pour les biotes les MRC recensés sont plutôt rares et il conviendrait d'en développer à condition que ce type d'échantillons soit vraiment représentatif d'un bon état écologique des masses aquatiques (phénomène de préconcentration).

L'analyse de spéciation est relativement récente. Quelques MRC à matrice sous forme solide, sédiments et biotes, existent pour les composés organométalliques de l'étain, du mercure et de l'arsenic. Leur absence

est manifeste pour les matrices liquides en raison soit d'un manque de stabilité dans les eaux soit d'une réalité écologique.

Une première réponse à ce manque devrait être apportée par le projet européen de recherche ENV08 (dans lequel le LNE intervient) qui a pour mission de fournir des méthodes de référence et des études de faisabilités de MRC pour le TBT dans l'eau totale (fraction dissoute et fraction particulaire).

En conclusion l'état des lieux sur la disponibilité de MRC à matrice pour la surveillance des masses aquatiques en regard des polluants métalliques est plutôt satisfaisant avec cependant la nécessité de développer de nouveaux MRC pour les eaux souterraines et de rejets ainsi que pour les biotes.

La traçabilité des solutions étalons devrait remonter jusqu'à l'étalon primaire correspondant pour lequel la caractérisation est complète à savoir le titre exact, l'ensemble des impuretés métalliques et non métalliques, l'isotopie et donc la masse molaire. Or ces étalons primaires, à quelques exceptions près (CENAM et PTB), n'existent pratiquement pas. Leur développement est désormais devenu une exigence très forte du BIPM / CCQM pour pouvoir continuer à déposer des capacités de mesures et d'étalonnage, CMCs, dans la data base du BIPM.

Dans le cadre de l'EMRP, le projet JRP SIB09 "Primary Standard for challenging elements" piloté par le BAM et avec la participation d'autres INM dont le LNE, devrait contribuer à améliorer cette situation. La réalisation et la diffusion d'étalons primaires sont fondamentales pour avoir une comparabilité des résultats et donc leur traçabilité dans tous les domaines de l'analyse chimique aussi bien l'environnement que la santé. Ce projet a pour ambition de fournir les bases techniques afin de palier au manque d'étalons primaires à travers quelques exemples d'éléments cibles.

Ce travail sera mené suivant 3 axes :

- développement de méthodes pour déterminer les impuretés métalliques, non métalliques et gazeuses ;
- détermination de l'élément majeur par des méthodes de quantification primaires et de sa composition isotopique ;
- diffusion de l'étalon primaire via des solutions secondaires de titres connus à très faible incertitude.

4.3.3. Paramètres physico-chimiques in situ et paramètres généraux

Paramètres physico-chimiques in situ

Pour les mesures de pH et de conductivité, l'enjeu réside sur la maîtrise des mesures réalisées sur site. La stratégie à mettre en place doit s'orienter vers une reconnaissance des compétences à travers la participation et la validation d'essais interlaboratoires au cours desquels le résultat rendu tient compte de toute la chaîne de mesure (matériel de prélèvement, étalonnage, incertitudes).

Les essais collaboratifs dans le cadre d'Aquaref ont montré qu'au-delà de la bonne utilisation des appareils, l'ensemble des étapes de mesures et de prélèvement est à prendre en compte. Isoler une seule des étapes, ne permet pas de qualifier ni de se mettre à l'abri d'une mauvaise manipulation en cours de prélèvements. Pour les paramètres de terrain, observer les pratiques développées sur le terrain est certainement le plus pertinent.

On note sur le site d'EPTIS qu'il existe bien des campagnes d'intercomparaison pour les préleveurs et les mesures terrains mais elles sont plus destinées à des mesures sur des eaux résiduaires.

Il n'existe pas de campagne de comparaison portant sur les eaux de mer ou d'estuaire qui représentent à la fois des milieux chargés et peu stables.

Pour les mesures d'oxygène dissous, deux cas de figures sont à résoudre. Le premier concerne la technique électrochimique : il pourrait être possible, en s'appuyant sur la norme NF EN 25813 (1993), de développer un MRC de thiosulfate à la concentration prescrite par la norme afin de mettre en place une chaîne de traçabilité pour ces mesures.

Le second concerne la technique optique, mais il y a très peu d'information sur les appareils de mesure de l'oxygène par système optique. Ces appareils nécessitent un réglage initial (optique basé sur l'intensité émise par la sonde dans un milieu contrôlé et connu en oxygène). La piste pour établir la traçabilité est alors

plus un problème de réglage d'intensité optique et de débit-mètre que la nécessité de développer un matériau de référence. En ce domaine, tout reste à faire.

Paramètres généraux

D'une manière générale, les solutions à préparer avec valeurs certifiées présentent des concentrations relativement élevées par rapport aux niveaux de concentration habituellement mesurés dans les milieux aquatiques.

Les paramètres pour lesquels il existe plusieurs MRC à matrice avec valeurs certifiées sont :

- COD
- Cl, SO₄
- F
- NO₃ (ou NO₃ + NO₂)
- NH₄
- Nkjld, Ntot

Par ailleurs les gammes de concentrations des MRC à matrice pour ces paramètres sont en adéquation avec les différents seuils de l'état écologique (sauf pour Cl et SO₄ qui n'ont pas à l'heure actuelle de seuils définis).

Ainsi la gamme de concentrations est comprise :

- pour le COD entre 1 et 7 mg/L,
- pour les chlorures et les sulfates entre 1-2 et 250 mg/L,
- pour le fluor entre 0,06 et 1,5 mg/L,
- pour les nitrates entre 0,2 et 55 mg/L de NO₃,
- pour l'ammonium entre 0,03 et 0,5 mg/L de NH₄,
- pour l'azote Kjeldhal et l'azote total entre 0,2 et 0,6 mg/L de N et entre 0,35 et 2,8 mg/L de N respectivement.

Les MRC à matrice avec valeurs certifiées pour la turbidité ont des très faibles valeurs (de l'ordre de 0.15 NFU) et ne sont donc pas adaptés à des milieux présentant des turbidités plus importantes. Une solution à préparer de valeur constante 9.1 NFU est cependant disponible.

En ce qui concerne les phosphates, un seul MRC à matrice avec valeur certifiée est disponible pour les eaux douces, avec une concentration relativement élevée (> 2 mg/L de PO₄). Pour le phosphore total, il n'existe pas de MRC à matrice. Les solutions à préparer disponibles pour les phosphates et le phosphore total ont des fortes concentrations (> 3 mg/L de PO₄ et > 7 mg/L de P respectivement).

Pour la DBO₅, il n'existe pas de MRC à matrice. Seule une solution à préparer ayant une forte concentration (147 mg/L) est disponible.

Pour NO₂, il n'existe pas non plus de MRC à matrice en eau douce, mais uniquement une solution à préparer avec valeur certifiée de concentration avoisinant les 0,4 mg/L de N.

Pour les cyanures, il n'y a pas de MRC à matrice, ni de solution à préparer avec valeurs certifiées, mais uniquement des solutions avec valeurs constantes de l'ordre de 0,5 à 0,6 mg/L.

En ce qui concerne la chlorophylle, seuls des étalons (SIGMA) sont disponibles.

En conclusion, parmi les paramètres généraux supportant la biologie, 6 ont été identifiés comme étant d'intérêt : les nitrites, les phosphates et le phosphore total, la DBO₅, les cyanures et la chlorophylle.

5. PROPOSITION D'UNE STRATEGIE POUR REPONDRE AUX ENJEUX METROLOGIQUES DE LA SURVEILLANCE

La première partie de ce document s'est attachée à re-préciser et re-définir les grands concepts qui sous-tendent la qualité des données : l'établissement de la traçabilité métrologique des mesures et la démonstration de l'exactitude des méthodes et à re-positionner le rôle des matériaux de référence certifiés comme "outils probatoires".

Dans une seconde partie, la disponibilité des matériaux de référence certifiés commercialement a été examinée pour l'ensemble des paramètres physico-chimiques concernés par la surveillance DCE: paramètres majeurs et en support de l'état écologique, molécules inorganiques et organo-métalliques et molécules organiques.

Enfin, dans une troisième partie, un bilan des besoins de MRC pour répondre aux enjeux de la surveillance "actuelle" (polluants réglementés, contaminants déjà surveillés et paramètres supports associés à la surveillance) et de la surveillance de "demain" (nouveaux polluants réglementés, nouveaux outils ou approches de surveillance) a été dressé.

De cette analyse des moyens disponibles se dégage une évidence : actuellement la comparabilité des données ne peut pas être prouvée pour une grande majorité des substances objets de la surveillance, et leur justesse peut également être mise en doute.

L'ultime partie de ce document s'attachera à présenter et à discuter la stratégie proposée par le LNE pour remédier (progressivement) à cette situation, en restant le plus pragmatique possible vis-à-vis des réalités (difficultés de réalisation, coût engendré, optimum de valeur ajoutée).

Cette stratégie vise à promouvoir le développement priorisé de matériaux de référence (de haute pureté) permettant d'établir la traçabilité métrologique des mesures pour une molécule/paramètre d'intérêt partagé (européen et national), également de promouvoir le développement priorisé de matériaux de référence à matrice permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure de ces molécules/paramètres, sinon de recourir à la détermination de la valeur de référence d'essais interlaboratoires ciblés, enfin de promouvoir une approche identique à la précédente pour les molécules/paramètres d'intérêt national.

Ces 3 approches sont maintenant détaillées avec chacune leur schématisation montrant les interactions entre les différents intervenants (existantes et à créer).

5.1. Stratégie pour développer les MRC (à valeur certifiée) permettant d'établir la traçabilité métrologique des mesures

La figure 4 présente un schéma illustrant la stratégie globale pour développer les MRC permettant d'établir la traçabilité métrologique des mesures. Le schéma s'articule autour du concept que la traçabilité métrologique doit être établie au niveau de la molécule/paramètre.

- Pour les molécules/paramètres d'intérêt commun au niveau européen (qui peuvent inclure les substances de l'état chimique, les paramètres majeurs et de support à l'état écologique et, éventuellement, certaines substances de l'état écologique communes à plusieurs pays européens), EURAMET (Association européenne des instituts nationaux de métrologie) devrait être le pivot de cette stratégie en assurant la coordination de la production des MRC permettant d'établir la traçabilité métrologique entre les différents instituts nationaux de métrologie membres avec les appuis/retours techniques des INM, de la DG environnement et du CEN pour prioriser le travail et établir un calendrier. Comme cela avait été évoqué par les travaux du projet EAQC/WISE, sa mise en place nécessiterait que les principes d'échanges avec les distributeurs de matériaux soient posés.

- Pour les molécules/paramètres d'intérêt national, notamment les substances spécifiques de l'état écologique ; ce serait au LNE, de part son statut et ses missions, de le prendre en charge avec les appuis techniques de l'ONEMA, des agences de l'eau et des commissions de normalisation et des membres AQUAREF pour prioriser le travail. Là encore les principes d'échanges avec les distributeurs de matériaux devraient être posés.

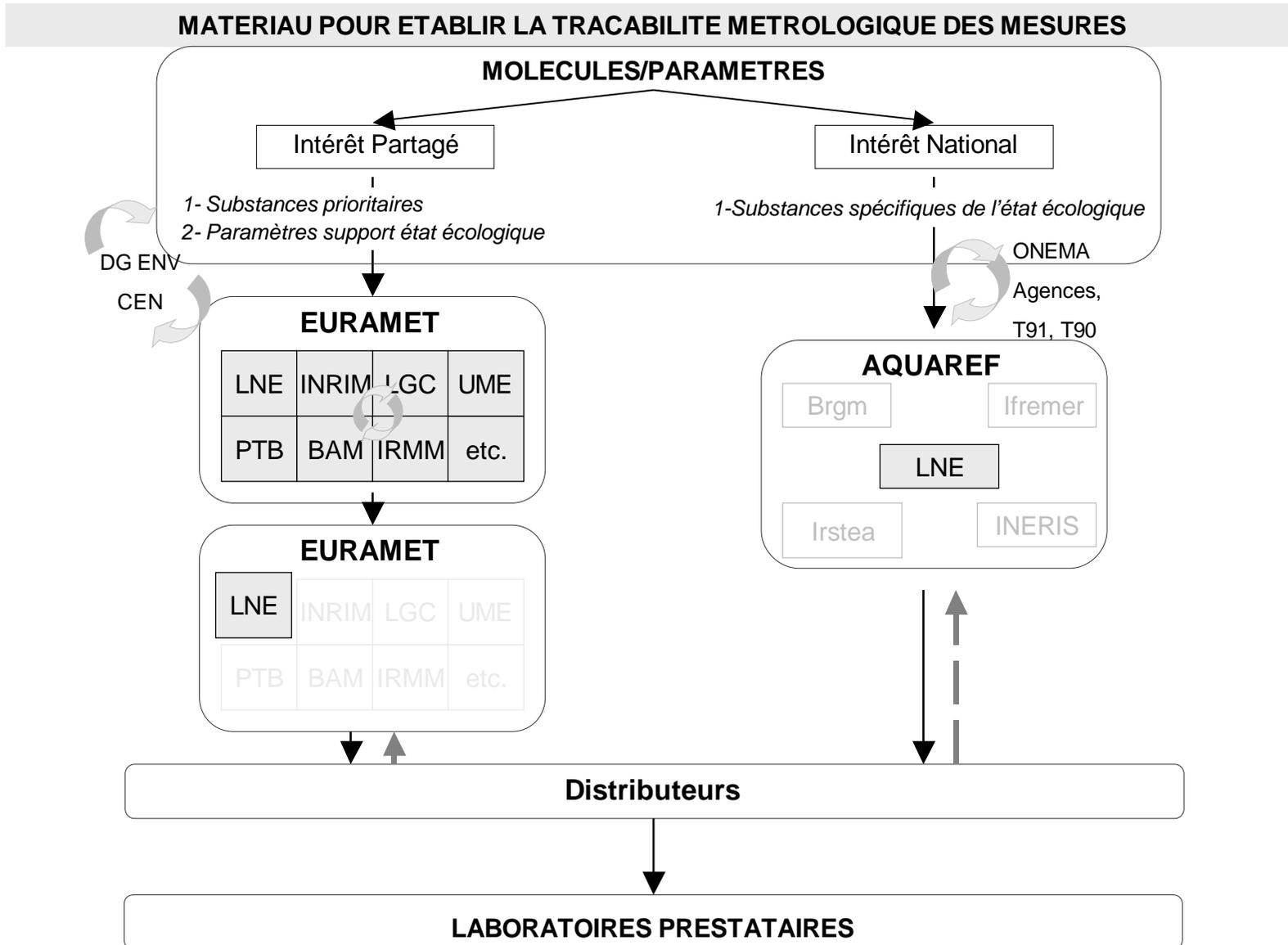


Figure 4 : Stratégie pour développer les MRC permettant d'établir la traçabilité métrologique des mesures

5.2. Stratégie pour développer les MRC ou les VR des EILs permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure : cas des molécules/paramètres d'intérêt partagé au niveau européen

La figure 5 présente un schéma illustrant la stratégie globale pour développer les MRC permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure pour les molécules/paramètres d'intérêt au niveau européen.

Là encore, EURAMET devrait assurer le rôle de coordination des actions de développement et de recherche nécessaires avec les appuis/retours techniques des INM, de la DG environnement, des groupes experts européens et du CEN pour prioriser le travail et établir un calendrier. Les principes d'échanges, d'accord de coopération/collaboration avec des laboratoires européens de référence pour organiser des transferts de compétences (méthodes analytiques, partage de plate-formes) et créer une synergie pour acquérir de nouvelles connaissances devraient être établis.

La production de MRC nécessite d'une part de conduire des études faisabilité du matériau (homogénéité et stabilité) et d'autre part de disposer de méthodes primaires. Comme l'illustre le schéma, plusieurs situations pourraient être rencontrées :

- a) Si les deux conditions étaient remplies, la démarche de production et de certification du MRC pourrait être conduite et nécessiterait la participation/collaboration des 3 entités pré-citées : distributeurs, instituts nationaux de métrologie et laboratoires de référence
- b) Si l'étude de faisabilité mettait en évidence un manque de stabilité et/ou homogénéité du matériau (à un coût acceptable) et/ou si il n'était pas possible de mettre en œuvre une méthode primaire répondant aux besoins (et à un coût acceptable) et/ou s'il n'était pas possible d'établir la traçabilité métrologique des mesures; il ne serait pas possible de disposer d'un matériau de référence certifié permettant de démontrer l'exactitude des méthodes. Cependant une démarche de production et certification de MRC, de moindre qualité métrologique (permettant de démontrer la fidélité des méthodes de mesure, à minima), pourrait-être lancée et impliquerait le même cercle d'acteurs que celui précédemment cité.
- c) Si l'étude de faisabilité concluait à une instabilité du matériau et qu'il soit impossible de démontrer la traçabilité métrologique des mesures, il serait possible d'y palier en apportant une valeur de référence, fournie par une méthode primaire, à des essais interlaboratoires et ainsi permettre aux participants de démontrer l'exactitude de leurs méthodes de mesures.

Suite du document page suivante

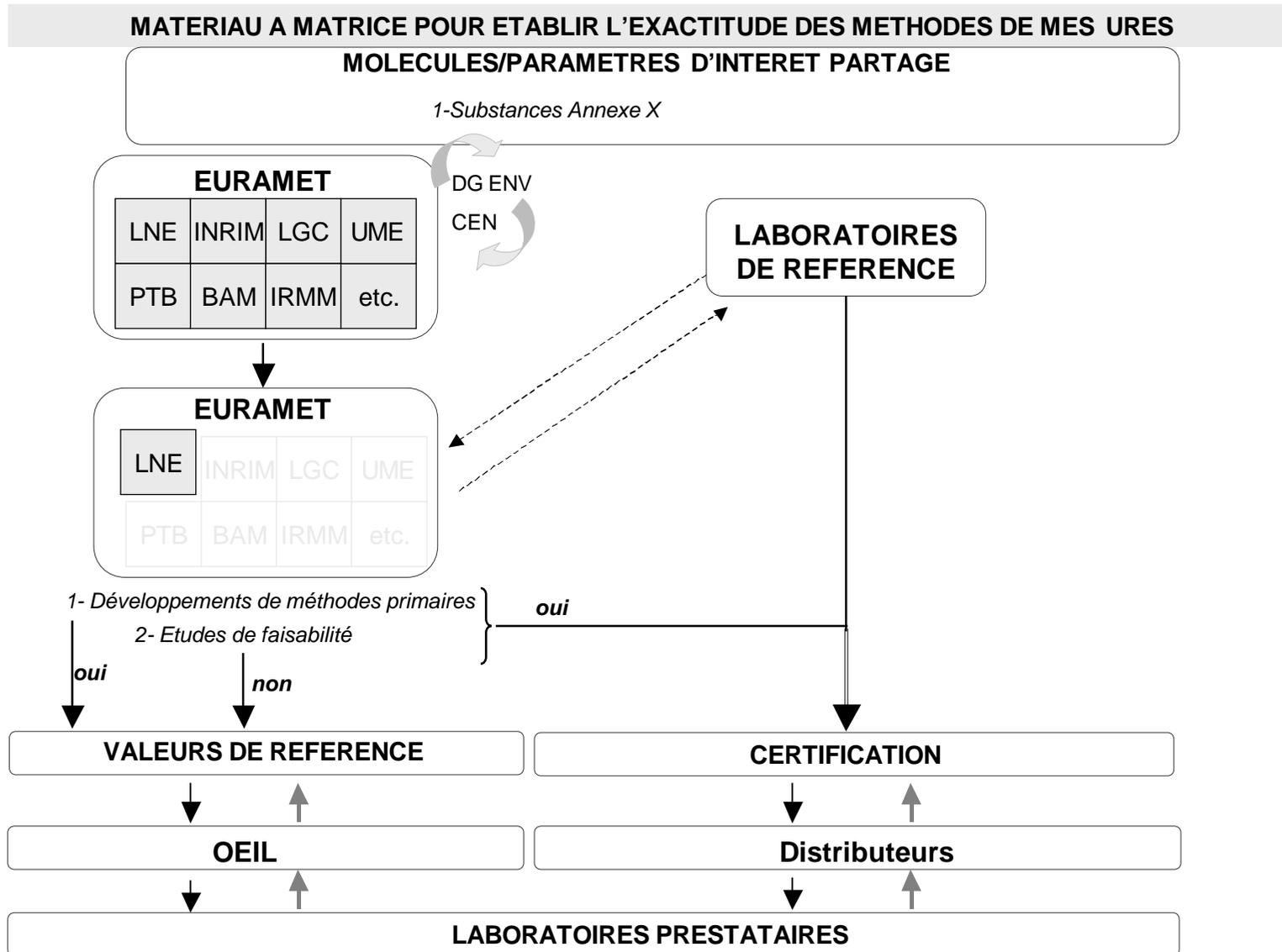


Figure 5 : Stratégie pour développer les MRC permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure : cas des molécules/paramètres d'intérêt partagé européen

5.3. Stratégie pour développer les MRC ou les VR des EILs permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure : cas des molécules/paramètres d'intérêt au niveau national

La Figure 6 présente un schéma illustrant la stratégie pour développer les MRC permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure pour les molécules/paramètres d'intérêt au niveau national. Les principes généraux de l'organisation proposée dans ce schéma restent les mêmes que dans le schéma précédent, au niveau national.

Il est notable de voir que ce dernier schéma, dans le principe, est déjà en place de part l'existence du consortium AQUAREF et d'autres instituts de référence (ANSES, laboratoires académiques et recherche de premiers plans) et ses interactions, existantes, avec le ministère, l'ONEMA, les agences de l'eau et l'AFNOR. Ainsi, la France s'est d'ores et déjà dotée d'une organisation qu'il faudrait maintenant coordonner et organiser d'un point de vue plus opérationnelle.

Suite du document page suivante

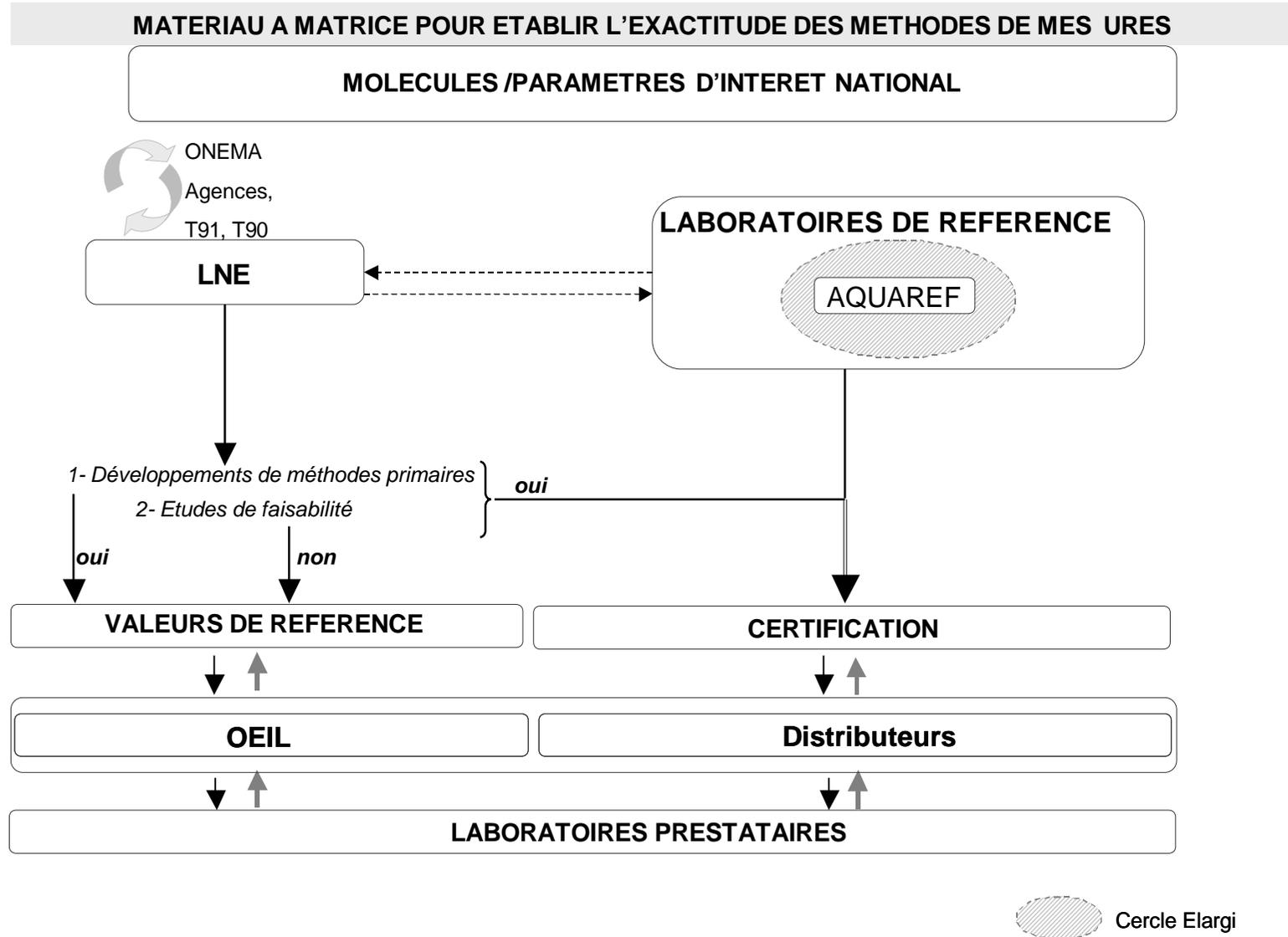


Figure 6 : Stratégie pour les MRC permettant de démontrer l'exactitude des méthodes de mesure : cas des molécules/paramètres d'intérêt national

5.4. Stratégie pour développer les MRC permettant de répondre aux enjeux métrologiques liés aux nouvelles approches de surveillance

Ce document n'avait pas pour vocation de répondre de manière exhaustive aux enjeux métrologiques liés aux nouvelles approches de surveillance : écotoxicologie, biomarqueurs, outils de mesure en ligne, échantillonneurs intégratifs ; cependant au regard des nombreuses réflexions qu'ils suscitent, il faut, d'ores et déjà, commencer à les évoquer. Parmi, les questions auxquelles, on sait dès maintenant, qu'il faudra amener des réponses, citons :

- Avant d'entreprendre la construction de schémas métrologiques pour ces approches, il apparaît primordial de se focaliser sur la définition du mesurande. Cette première étape, qui peut apparaître acquise ou aisée, demeure pour bon nombre d'outils loin de faire consensus au sein de la communauté (des experts scientifiques aux gestionnaires) ;
- Ces nouvelles approches, ces nouveaux "mesurandes" pourront-ils être adressés par des méthodes primaires (par exemple pour la mesure in situ des HAP par fluorescence : quels HAP sont à considérer et avec quels rendements de fluorescence) ;
- Pour les approches de type écotoxicologie et analyseurs en ligne, la question de la compatibilité/commutabilité des MRC déjà existants devra se poser (par exemple pour les métaux, les MRC sont généralement acidifiés ce qui peut engendrer une incompatibilité avec des mesures utilisant des bactéries) ;
- Pour certains de ces outils/approches, la question de "A quel niveau devra être amenée la traçabilité métrologique" devra également être réfléchi(e) (par exemple, en laboratoire, sur le terrain, au niveau de la méthode utilisée pour comparaison etc.) ;
- Enfin, la question de "A quel niveau/étape devra être démontrée la preuve de sa compétence/maîtrise" devra également être posée.

Toutes ces réflexions et, par voie de conséquence, ces nouveaux besoins devront cependant être mis en perspectives avec le rôle et les objectifs attendus dans le cadre de la mise en œuvre opérationnelle, à grande échelle, de ces outils. D'autant plus que des discussions/travaux sont initiés (CEN TC230 WG4 pour les analyseurs en ligne et portables, séminaire de restitution échantillonneurs passifs du 23 novembre 2011) pour proposer des guides et procédures pour ces outils et que pour certains d'entre eux des objectifs de certification sont envisagés à court-moyen terme.

5.5. Comment mettre en œuvre la stratégie proposée

Ce chapitre vise à proposer une feuille d'actions à court et moyen terme. Comme cela doit apparaître à la lecture de ce document, l'ampleur de la problématique se porte principalement sur les molécules organiques, aussi le lecteur considérera que ce sont prioritairement sur ces molécules que le propos sera orienté.

5.5.1. MRC pour établir la traçabilité métrologique des mesures : nouveaux concepts

Depuis la constitution du consortium AQUAREF et la réalisation d'exercices interlaboratoires, l'utilité de matériaux de référence certifiés sous forme de solutions de référence a très largement été démontrée (exercices interlaboratoires sur les échantillonneurs intégratifs, exercices interlaboratoires sur les résidus médicamenteux¹⁸). Ces solutions représentent le premier levier pour améliorer la qualité des données en établissant les bases de la comparabilité des données via la traçabilité. A l'heure actuelle, il n'existe pas de MRC à matrice satisfaisant les exigences DCE. Mais si le développement est réalisable, il est long et couteux : coût de recherche et développement, coût de production et certification, coût de stockage, coût de transport. Aussi nous proposons le développement de MR sous forme de kits contenant des solutions de référence certifiées (étalonnage), et/ou des solutions de dopage d'une matrice (validation méthode), et/ou des MRC représentatifs de matrices (validation méthode) quand ceux-ci sont réalisables ou disponibles. Ces kits estampillés "DCE" englobant l'ensemble des polluants réglementés et pertinents pour la France et à des niveaux de concentrations représentatifs apparaissent comme une approche pragmatique. Leur reconnaissance par l'agrément avec une obligation de mise en œuvre, pourrait en faire un des éléments indispensables à l'obtention du dit agrément.

¹⁸ Actions encore en cours de finalisation du programme AQUAREF

5.5.2. MRC pour démontrer l'exactitude des méthodes de mesure dans le domaine organique

Le "chantier" le plus complexe est très clairement celui du champ des polluants organiques et là encore un certain pragmatisme doit être consenti.

A l'heure actuelle, pour les composés organiques, nous assistons à une augmentation croissante que ce soit en terme de molécules réglementées que de molécules présentant un intérêt environnemental local et donc nécessitant un suivi comme par exemple les pesticides. Pour un laboratoire d'analyses afin de démontrer ses compétences et donc d'obtenir une accréditation et/ou un agrément, cela signifie de participer à de plus en plus d'essais interlaboratoires et/ou de pouvoir disposer de plus en plus de MRC. Or le développement et la certification de MRC représentent des coûts non négligeables pour les laboratoires nationaux de métrologie (LNM) (NIST, IRMM, LNE, LGC...) qu'ils soient techniques ou financiers, ce qui contribue à leurs coûts élevés.

Ainsi, pouvoir disposer des MRC pour tous les composés organiques (des dizaines de milliers de molécules) dans les différents types de matrice représentative (plus d'une vingtaine) nécessiterait de produire des milliers de MRC, et cela sans tenir compte des exigences de niveaux de concentration. Il est ainsi évident que les LNM ne peuvent pas malgré tous leurs efforts répondre à l'ensemble de ces besoins dans des délais raisonnables.

Pour un LNM, pouvoir produire un MRC signifie pour lui qu'il est capable de démontrer son aptitude à effectuer cette analyse, il lui faut donc participer à des campagnes internationales avec ses homologues. Ainsi, lors des réunions regroupant l'ensemble des LNM au niveau mondial, sous couvert du BIPM, il a été reconnu qu'il n'est pas possible d'organiser toutes les campagnes nécessaires.

En conséquence, les LNM ont réfléchi à des moyens pragmatiques et raisonnables permettant de faire face à cette situation en développant une nouvelle stratégie. Celle-ci vise à fournir des outils permettant non plus d'évaluer les capacités des LNM sur une analyse unique d'un couple composés/matrice/concentration mais de définir des essais interlaboratoires qui permettront de définir un domaine analytique et d'y associer des champs de compétences. Ces derniers seront organisés selon les deux grilles suivantes.

Le domaine analytique est défini par les enjeux liés aux composés et matrices (Tableau 12) ainsi que par les compétences techniques (Tableau 13).

Tableau 12 : Domaine analytique selon l'analyte et la matrice (exemple HAP)

Analyte :			Matrice						
			Abiotiques			Biotiques			
B(a)P	Polarité	Masse molaire	Autre (acidité par ex)	Solutions étalons	Eaux	Sédiments, matières en suspension, ...	protéine	Graisse	...
	Faible	Faible							
		Moyenne		X	X	X			
		Elevée							
	Moyenne	Faible							
		Moyenne							
		Elevée							
	Elevée	Faible							
		Moyenne							
		Elevée							

Le tableau 13 (encore en construction) permet, en fonction du couple analyte/matrice, de résumer les étapes analytiques (extraction, purification, méthode instrumentale...) que l'essai interlaboratoire a permis de valider.

Par exemple (surlignage jaune et croix dans tableau 12) un laboratoire ayant démontré sa capacité à analyser le B(a)P dans des solutions étalon, des eaux et des sédiments selon une méthode explicitée dans le tableau 13, peut estimer qu'il a démontré ses capacités à analyser d'autres analytes de mêmes caractéristiques dans les mêmes matrices et avec les mêmes méthodes.

Tableau 13 : champ des compétences techniques pour méthodes analytiques

Analyte/Matrice/concentration	Compétence	
	Reconnue	Non reconnue
Traçabilité		
Extraction		
Liquide/liquide		
Soxhlet		
ASE		
...		
Purification		
SPE		
GPC		
Chromatographie		
...		
Transformation		
Hydrolyse		
Dérivatisation		
...		
Méthode analytique		
LC		
GC		
FID		
UV		
MS		
....		

Comme il n'est pas possible à l'heure actuelle pour un LNM ou laboratoire prestataire de disposer de l'ensemble des MRC à matrice permettant de couvrir l'ensemble de ses analyses, la proposition faite dans le présent document consiste à réfléchir en termes de démonstration des compétences et des capacités en mettant en parallèle la classification des matrices et des molécules chimiques sur la base de leurs propriétés physico-chimiques telle qu'elle a été proposée dans le Tableau 12 .

Ainsi par exemple, un laboratoire ayant démontré ses compétences (dans le tableau 13) pour l'analyse de x, y et z en utilisant différentes étapes de préparation, extraction, séparation, détection etc. serait à même d'analyser les molécules x', y' et z' ayant des propriétés similaires (classées dans même catégorie – partie gauche du tableau 12) avec le même niveau de compétences.

L'objectif premier de ceci est de permettre de couvrir l'ensemble du Tableau 12 par des matériaux de référence certifiés, tout en permettant aux laboratoires de démontrer leurs compétences et leur maîtrise analytique pour adresser ses propres "couples matrices-types de polluants", l'objectif second étant d'atteindre l'exhaustivité des "couples matrices-polluants".

Là encore sur la base de discussions, d'échanges avec les laboratoires et donneurs d'ordre, une feuille de route pourrait être dressée pour prioriser les types de polluants les plus "problématiques" et améliorer efficacement la qualité globale des données, par une meilleure connaissance de leur exactitude. La construction d'une feuille de route pluri-annuelle permettrait également de planifier les besoins d'une part en développements de méthodes primaires et d'autre part en études de faisabilité.

	LAB 000	LAB 001	LAB 002	LAB 003	LAB 004
Tracabilité SI					
Identification composantes					
Masse moléculaire					
Polarité					
Volatilité					
effets pluri compo					
Matrice					
Sélectivité					
Dilution en série					
etc...					
Extraction des analytes					
Extraction liquide liquide					
Extraction SPE					
Extraction PLE					
Extraction sonication					
Incorporation des analogues marqués DI					
Incorporation des étalons internes					
etc...					
Purification des analytes					
SPE					
GPC					
Chromatographie					
Immunoaffinité					
Transformation					
etc...					
Analyse instrumentale/ Spécificité					
GC					
LC					
ECD					
UV					
FID					
MS					
MS-MS					
etc...					
Assignation des valeurs + incertitudes					
Etalonnage					
Quantification: étalonnage externe					
Quantification: étalonnage interne					
Quantification: dilution isotopique					
Quantification: ajouts dosés					
Evaluation des sources d'incertitudes					
etc...					

a) Tableau de compétences



	LAB 000	LAB 001	LAB 002	LAB 003	LAB 004
Tracabilité SI					
Identification composantes	♦				
Masse moléculaire					
Polarité					
Volatilité					
effets pluri compo					
Matrice					
Sélectivité					
Dilution en série	♦				
etc...					
Extraction des analytes					
Extraction liquide liquide		♦		♦	
Extraction SPE	♦				
Extraction PLE			♦		
Extraction sonication					
Incorporation des analogues marqués DI					
Incorporation des étalons internes					
etc...					
Purification des analytes					
SPE		♦		♦	
GPC	♦				♦
Chromatographie				♦	
Immunoaffinité	♦				
Transformation					
etc...					
Analyse instrumentale/ Spécificité					
GC		♦			
LC	♦		♦	♦	
ECD					
UV					
FID					
MS	♦	♦	♦	♦	♦
MS-MS					
etc...					
Assignation des valeurs + incertitudes					
Etalonnage	♦	♦	♦	♦	♦
Quantification: étalonnage externe	♦				
Quantification: étalonnage interne		♦			♦
Quantification: dilution isotopique			♦		
Quantification: ajouts dosés				♦	
Evaluation des sources d'incertitudes	♦	♦	♦	♦	♦
etc...					

b) Exemple de compétences acquises (♦) par différents laboratoires ayant utilisé des MRC ou participé à des EIL

Tableau 14 : Proposition d'un schéma national de reconnaissance des compétences pour l'analyse de molécules organiques

5.5.3. Apport de valeurs de référence traçables dans les essais interlaboratoires

De nombreux essais interlaboratoires, EILs, sont régulièrement organisés en France sous la responsabilité de deux importants organisateurs AGLAE et BIPEA pour les mesures de paramètres minéraux sur tous types d'eaux et sédiments. Plutôt que d'organiser de nouveaux EILs supplémentaires, l'action du LNE s'est focalisée sur l'attribution de valeurs de référence à ces comparaisons existantes¹⁹ afin d'assurer la traçabilité des valeurs de référence. Ces valeurs de référence sont obtenues par la méthode primaire de dilution isotopique appliquée à la spectrométrie de masse ICP/MS. A ce jour différentes collaborations avec les organisateurs français ont été entreprises et ont permis, sur certains paramètres jugés pertinents, d'établir, en général, un accord satisfaisant sans faire apparaître de biais très marqués entre les valeurs consensuelles calculées à partir des résultats de l'ensemble des laboratoires participants et les valeurs de référence traçables apportées par le LNE. Cette collaboration avec les organisateurs d'EIL doit être poursuivie et amplifiée.

Dans un futur proche il faudrait généraliser ces contributions aux molécules organiques dont on sait que la stabilité en matrice est bien souvent un obstacle insurmontable à la production de MRC à matrice, notamment les matrices aqueuses. Ceci représenterait l'unique moyen pour les laboratoires de démontrer et garantir la justesse des méthodes de mesure et ainsi de fournir des niveaux d'incertitudes plus réalistes.

Comme pour les besoins en MRC, sur la base de discussions, d'échanges avec les laboratoires et donneurs d'ordre et avec le support des organisateurs d'essais interlaboratoires, une feuille de route pourrait être dressée pour prioriser les types de polluants les plus "problématiques" à traiter en EIL avec valeur de référence et améliorer ainsi la qualité globale des données. La construction d'une feuille de route permettrait là aussi de planifier les besoins en terme de développement de méthodes primaires.

EXEMPLE DU PROJET EURAMET 924

Le projet Euramet 924 a été mené de concert par 4 instituts de métrologie, PTB – BAM – IRMM – LNE . Il a eu pour ambition de relier les performances analytiques des INMs à celles des laboratoires de terrains par l'intermédiaire de laboratoires experts du domaine de l'eau, PCL (pour Potential Calibration Laboratory), à travers toute l'union européenne (pour la France, les équivalents PCL ont été l'INERIS , le BRGM et le Cemagref²⁰, pour les phases 1 et 2 du projet et le LNE/BIPEA pour la phase 3).

Ce projet a consisté en une étude de faisabilité de la mise en place d'une structure pyramidale de traçabilité afin d'obtenir une comparabilité des mesures dans le domaine de l'analyse d'eaux en vertu de la Directive Cadre sur l'Eau. La dissémination de cette structure a reposé sur des comparaisons interlaboratoires entre INMs, PCLs et laboratoires d'analyse avec pour chacune d'elles des matériaux fournis avec valeurs de référence par le BAM, le LNE ou la PTB.

C'est la première fois que des comparaisons ont été organisées à travers l'Europe en vue d'aider les laboratoires à mettre en place les exigences de la DCE notamment la comparabilité des mesures sur des échantillons d'eaux naturelles à des niveaux de teneurs proches des Normes de Qualité Environnementales, NQE. Ce projet démonstratif a concerné les analyses des quatre métaux réglementés par la DCE, Cd – Hg – Ni – Pb, qui n'est pas la catégorie de substances les plus difficiles à analyser (même si les exigences imposées par la directive 2009/90/CE ne sont pas encore respectées, cas du mercure cf conclusion rapport Aquaref 2010²¹). Les valeurs de référence fournies ont correspondu aux valeurs gravimétriques des ajouts effectués lors des dopages des échantillons d'eaux naturelles auxquelles ont été éventuellement ajoutées les teneurs résiduelles, déterminées par

¹⁹ valeurs de référence pour 3 molécules de l'essai inter laboratoires sur les substances pharmaceutiques, travaux 2011 rapport BRGM en cours de publication ; Essai intercomparaison échantillonneurs intégratifs, préparation et assignation valeurs de référence aux matériaux de contrôle de l'exercice de comparaiosn, rapport Aquaref –LNE 2010 ; cf note 13.

²⁰ est devenu IRSTEA en 2011.

²¹ Comparaison internationale du dosage du mercure eau naturelle (synthèse comparaison CCQM K70), rapport Aquaref –LNE 2010.

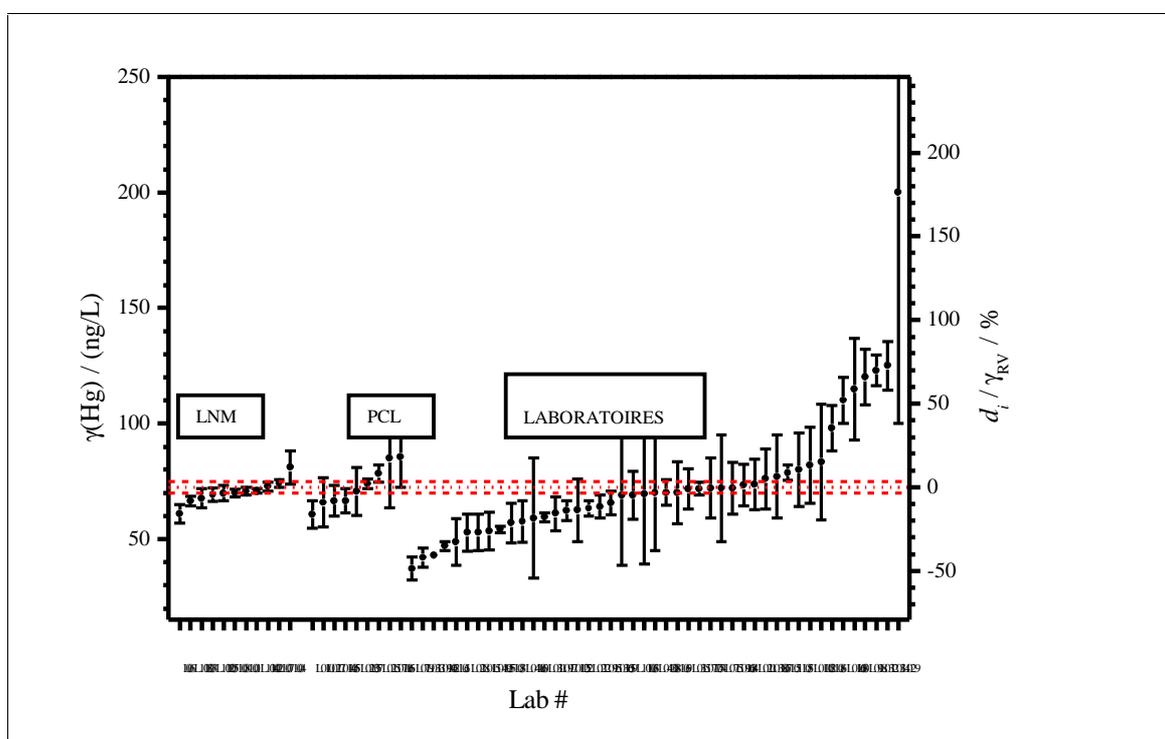
dilution isotopique et ICP/MS, des quatre métaux présents dans ces eaux avant dopage, cf rapports Aquaref de 2009 et 2010²².

Une centaine de laboratoires de terrain européens, tous volontaires, ont participé à ce projet. Le pourcentage de résultats rendus par les laboratoires a varié en fonction de la difficulté analytique rencontrée à savoir 95 % pour le dosage du nickel et plomb, 80 % pour le cadmium et 65 % pour le mercure.

Les informations fournies par les laboratoires ayant rendu des résultats permettent d'établir que les recommandations faites par la Directive 2009/90/EC concernant les performances des méthodes mises en œuvre, critère de sensibilité ($LQ \approx 30\%$ NQE) et d'incertitude ($U < 50\%$ NQE) ont été en grande majorité respectés.

La figure 7 représente les résultats obtenus sur le dosage du mercure dans une eau souterraine dopée à la NQE pour cet élément, étape n°3 du projet.

Figure 7 : analyse du mercure campagnes Euramet 924 (étape 3) et CCQM K70



Echelle de gauche : valeur de référence de la comparaison Euramet 924 étape 3, en ng/L

Echelle de droite : ratio valeur de la différence (valeur de référence-résultat individuel participant / valeur de référence), en %

L'exemple du mercure a été choisi car la population des instituts de métrologie, LNM, est plus importante pour cet élément qui a fait l'objet d'une comparaison CCQM menée en parallèle sur le même échantillon d'eau.

La moyenne des laboratoires de terrains, valeur consensuelle, ne présente pas d'écart par rapport à celle des laboratoires experts, PCL, ainsi qu'à celle des instituts de métrologie, LNM. Ce constat est le même pour le dosage du cadmium et plomb. Pour le nickel un léger biais par défaut a été recensé.

Ce projet a permis d'établir qu'il existait une certaine comparabilité des mesures des substances prioritaires métalliques de la DCE à travers l'Union Européenne.

Toutefois, les incertitudes des mesures effectuées par les instituts de métrologie ont toujours été meilleures que celles des laboratoires experts, elles-mêmes toujours meilleures que celles des

²² Essai interlaboratoire pour l'analyse des 4 métaux de la DCE au niveau des NQE les concernant – projet Euramet 624, rapport LNE 2009 ; Dispositif européen de traçabilité des mesures des substances DCE : bilan final de l'action 924 du réseau Euramet, rapport LNE 2010.

laboratoires de terrain ce qui démontre une certaine hiérarchisation des capacités des méthodes de mesures mises en œuvre entre les instituts de métrologie et les laboratoires de terrain. Le niveau intermédiaire des PCIs est stratégique dans le schéma pyramidal imaginé dans ce projet Euramet 924 car il doit permettre d'établir des relations directes avec les laboratoires de terrain, de suppléer l'institut de métrologie et donc d'assurer une part de responsabilité importante dans la dissémination de la traçabilité.

Néanmoins, la mise en œuvre de cette structure pyramidale à travers l'Union Européenne va se heurter à deux principales difficultés : Le niveau intermédiaire des « Potential Calibration Laboratory », PCL, n'existe pas dans de nombreux pays, cas de la France, et d'autre part la plus grande complexité engendrée par le nombre de molécules organiques notifiées dans la liste des substances prioritaires de la DCE.

Le projet Euramet 924 a également permis de mettre en évidence que les performances des laboratoires sont très dépendantes des critères utilisés pour les définir.

Dans un essai d'aptitude classique, les seuils de tolérance et z scores sont définis à partir de l'écart type de la moyenne expérimentale de l'ensemble des résultats ce qui rend ces critères de performances assez faciles à remplir maintenant de nos jours.

L'approche de la comparaison de deux moyennes et de leurs incertitudes, référence et laboratoire, semble intéressante et un peu plus sélective. Elle inciterait de surcroît les laboratoires à fournir des incertitudes associées à leurs résultats, comme exigé par la norme EN NF ISO/CEI 17025, et permettrait aussi d'établir un climat de confiance basé sur les performances réalistes entre le donneur d'ordre et le prestataire de l'analyse. Ce point a déjà été évoqué dans certaines réunions Aquaref avec les organisateurs de comparaisons interlaboratoires et que certains OCIL ont d'ores et déjà intégré cette approche de type zéta score dans leurs rapports, évaluation des performances à partir de la valeur consensuelle de l'ensemble des laboratoires et de son incertitude associée prise comme référence.

6. CONCLUSION

Afin de respecter les exigences de la Directive Cadre sur l'Eau, DCE (2000/60/EC), les concentrations des polluants dans le milieu aqueux ne doivent pas dépasser des limites indiquées comme « Normes de Qualité Environnementale », ou NQE, définies comme la « concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement »

Les Normes de Qualité Environnementale et les valeurs seuils (eaux souterraines) sont utilisées dans le contexte de la DCE pour l'évaluation de l'état chimique et l'évaluation de l'état écologique.

Il est donc indispensable que les laboratoires intervenant dans la surveillance de la qualité des eaux en application de la DCE prouvent leur compétence et s'assurent de la traçabilité métrologique de leurs résultats, afin que les données produites soient les plus comparables possibles et permettre ainsi leur exploitation et leur comparabilité nationale et européenne.

Afin de s'assurer de la comparabilité des résultats de mesure, l'établissement de leur traçabilité métrologique et l'association d'une incertitude sont incontournables. Le moyen pour y parvenir repose sur l'utilisation d'étalons certifiés. De même, l'exactitude de la méthode de mesure utilisée doit être démontrée. Pour cela, le laboratoire dispose également de deux outils : l'utilisation des matériaux de référence certifiés (MRC) à matrice et la participation aux essais interlaboratoires (EIL).

Suite à un bilan sur la disponibilité des MRC par types de molécules organiques, inorganiques (métaux et organo-métalliques), par paramètres physico-chimiques in situ (pH, conductivité,...) et quelques paramètres généraux (PO_4 , NH_4 , NO_3 , CN, ...), une identification des besoins a pu être établie. Il en ressort que pour les composés inorganiques et paramètres physico-chimiques les bases d'une structuration métrologique existent de part la disponibilité de matériaux de référence même si ceux ci sont manifestement insuffisants pour certaines matrices. Dans ce domaine on peut noter également qu'un certain nombre de campagnes d'essais interlaboratoires avec valeurs de référence fournies par un laboratoire national de métrologie ont été (cf note 13) ou seront organisées (métaux eau souterraine en 2012, avec BRGM ; TBT eau de surface en 2012, avec INERIS) et permettront aux laboratoires de démontrer l'exactitude de leurs méthodes de mesure.

S'agissant des molécules organiques la situation est bien différente. Pour certaines catégories de substances il n'existe aucun matériau de référence certifié à matrice commercialement disponibles. Dans certains cas il n'existe aucun MRC permettant d'établir la traçabilité métrologique des mesures car le problème majeur réside dans la définition même du mesurande, cas des alkylphénols. De surcroît, l'apport de valeurs de référence d'un laboratoire national de métrologie aux campagnes d'essais interlaboratoires n'a pu à ce jour être réellement organisé dans le domaine de l'analyse organique sur des échantillons à matrices.

L'un des enjeux fort demeure donc la démonstration de la justesse des analyses "organiques" ce qui, dès lors que l'on se positionne dans un principe de rapportage est critique d'autant plus si l'on considère la grande complexité des matrices ciblées.

Assurer la traçabilité des mesures via des étalons de haute pureté va nécessiter la mise en œuvre de techniques d'analyses instrumentales lourdes et complémentaires afin d'identifier l'ensemble des impuretés d'une substance organique (RMN, GCMS², LCMS², ...) ou inorganique (ICPMS, GDMS, mesures isotopiques, ...). Des collaborations entre instituts seront donc nécessaires d'autant plus que la liste des substances prioritaires et pertinentes de la DCE est importante ; des arbitrages pourraient être faits avec les laboratoires de référence d'Aquaref en ce qui concerne les priorités nationales et dans le cadre d'Euramet pour les priorités européennes.

De même démontrer l'exactitude des mesures effectuées par les laboratoires implique que ceux-ci aient à disposition des MRC à matrice et des campagnes d'essais interlaboratoires avec valeurs de référence certifiées. Le bilan dressé dans ce rapport montre également l'ampleur de la tâche pour y arriver. Les méthodes de référence à caractère primaire comme la dilution isotopique appliquée à l'analyse inorganique et organique sont bien maîtrisées par les laboratoires nationaux de métrologie et permettent la caractérisation de MRC. Leur validation au niveau des NQE reste cependant à faire pour la plupart des substances organiques. Comme précédemment l'ampleur de la tâche nécessite une collaboration entre les Etats membres d'Euramet, les distributeurs de MRC et les laboratoires de référence nationaux tels que les membres d'Aquaref en France. Il est à noter que l'institut de recherche européen, l'IRMM-BCR, va focaliser de plus en plus ses activités vers la production de matériaux de référence notamment dans le domaine de l'environnement.

Pour les outils complémentaires à la surveillance des milieux comme les échantillonneurs in situ, capteurs en ligne, biomarqueurs, même si ils représentent un potentiel évident, ils ne sont actuellement qu'au stade de développement. Il est cependant hautement souhaitable de commencer à réfléchir aux bases métrologiques sur lesquelles ces nouvelles techniques s'appuieront à l'avenir.

En parallèle à tous ces développements nécessaires pour fournir des outils, le LNE propose, dès à présent de commencer à bâtir un plan d'action sur plusieurs années. Il peut être décomposé en trois étapes : court, moyen et long terme. La mise en œuvre de cette stratégie nécessitera le soutien de l'Onema, des ministères, des membres d'Aquaref et des acteurs du domaine de l'eau au niveau national.

Dans un premier temps, il est proposé d'organiser un essai interlaboratoires (programmation Aquaref 2012-2013) pour lequel des solutions certifiées seraient fournies afin d'établir la traçabilité métrologique des essais. Il serait souhaitable de pouvoir comparer les résultats des analyses obtenues avec les solutions étalon des laboratoires et les résultats obtenus avec la solution certifiée. Cela permettra de mettre en évidence l'amélioration de l'exactitude apportée par des solutions certifiées traçables et éventuellement améliorer la dispersion des résultats de l'essai interlaboratoire puisque la variation liée aux différentes sources de solution étalon deviendra négligeable.

En parallèle et en collaboration avec l'Onema, les membres d'Aquaref ainsi que l'organisme d'accréditation, le COFRAC, qui participe aux vérifications des critères d'agrément, il serait souhaitable de commencer à bâtir les tableaux 13 et 14 qui permettront de définir les champs de compétence des laboratoires ainsi que de commencer la formation sur ce sujet, au sens large (communiqués, flyers, journée d'informations...), de ces différents acteurs de l'eau.

D'ici deux ou trois ans, afin d'améliorer la qualité et la comparabilité des données, il serait nécessaire de définir les manques et l'urgence pour le développement de MRC et/ ou d'EIL avec valeurs de références à partir des tableaux de compétences définis lors de l'étape précédente. Pour les MRC, le LNE, en collaboration avec les autres LNM européens, continuera de bâtir une stratégie pour répondre aux besoins. En parallèle, il serait demandé aux laboratoires de bien vouloir commencer à

remplir leurs tableaux de champ de compétence en s'appuyant sur l'utilisation de MRC et/ou d'EIL avec valeurs de référence. Il est clair également que l'organisation des EIL avec valeurs de référence et apport de solutions certifiées serait poursuivie.

En parallèle, cette stratégie française pourrait être diffusée au niveau européen aussi bien par le biais du LNE auprès de ses homologues européens membres d'EURAMET, que de l'INERIS et du BRGM auprès du CMEP et des JRC, etc...

A plus long terme, il sera nécessaire de continuer d'enrichir ces tableaux de compétence, d'assurer la traçabilité en développant les MRC et organisant des EIL avec valeurs de référence. Mais, pour chaque laboratoire, le tableau des compétences devrait être finalisé ; ce qui permettrait de connaître pour des besoins spécifiques (analyte, matrice, concentration), si l'analyse peut être réalisée et par quel laboratoire (tableau 14b) ainsi que les futurs développements pour l'élaboration de MRC et d'EIL.

La stratégie développée dans ce rapport a pour ambition d'améliorer la comparabilité des données en s'appuyant sur les outils métrologiques : méthodes de référence primaires, matériaux de références certifiés et essai interlaboratoires avec valeur de référence fournie par une méthode primaire.

En résumé :

2011	énoncé de la stratégie
2012	a/ sélection de micropolluants pertinents en vue de fabrication et distribution solutions étalon certifiées (solvant) b/ communication stratégie aux acteurs eau (Labos, Onema, Cofrac, Agences et Offices) ; priorisation substances pour application stratégie année 2013 et suivantes c/ complément tableaux compétences laboratoires d'analyses sélectionnés pour surveillance d/ contacts Euramet, CMEP, JRC et avec INM européens
2013	a/ fabrication et distribution solutions certifiées pour EIL à sélectionner et à planifier (organiques) b/ suite communication aux acteurs et priorisation pour les années suivantes c/ suite complément tableaux compétences d/ suite contacts
2014-2015 et au-delà	a/ programme comblement manque MRC ou VR des EIL d'après tableaux compétences renseignés et retour contacts b/ suite communication aux acteurs et priorisation pour les années suivantes c/ suite fabrication et distribution solutions certifiées (ou VR) pour EIL (organiques)

Bien entendu, un chantier d'une telle ampleur nécessite un budget conséquent pour les réunions à mener (et leur préparation) avec les différentes catégories d'intéressés (nationaux et européens), pour le temps passé pour la collecte et le traitement des informations sur les compétences actuelles, pour les analyses de solutions à certifier (étude de stabilité) et leur distribution aux laboratoires concernés, pour l'analyses des échantillons distribués dans les essais inter laboratoires afin d'en fournir la valeur de référence, et ce sur plusieurs années.

La détermination correcte de ce budget ne peut être faite qu'à partir d'une évaluation de ses différents postes au travers d'une phase expérimentale d'au moins 5 années. Et uniquement à cette condition, un premier budget prévisionnel pourra être présenté en 2015 pour les années suivantes.