NORMALISATION
Les outils disponibles

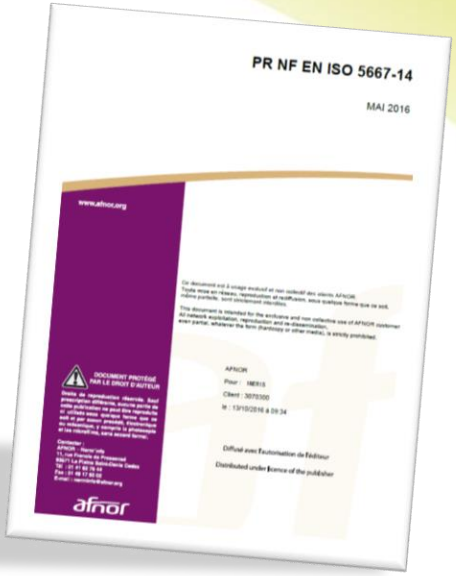
Bénédicte LEPOT

INERIS

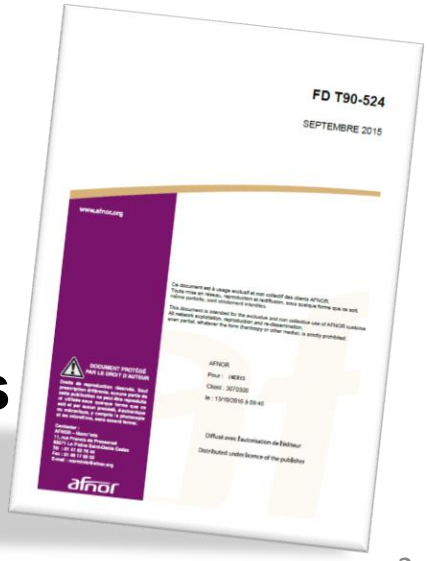
Journée technique échantillonnage « risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage »

Les outils disponibles

PR NF EN ISO 5667-14 « Lignes directrices pour le contrôle de la qualité dans l'échantillonnage et la manutention des eaux environnementales » Mai 2016



FD T 90-524 «Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux » Septembre 2015



2 normes basées sur les mêmes principes

mêmes référentiels, mêmes outils de contrôle, mêmes traitements

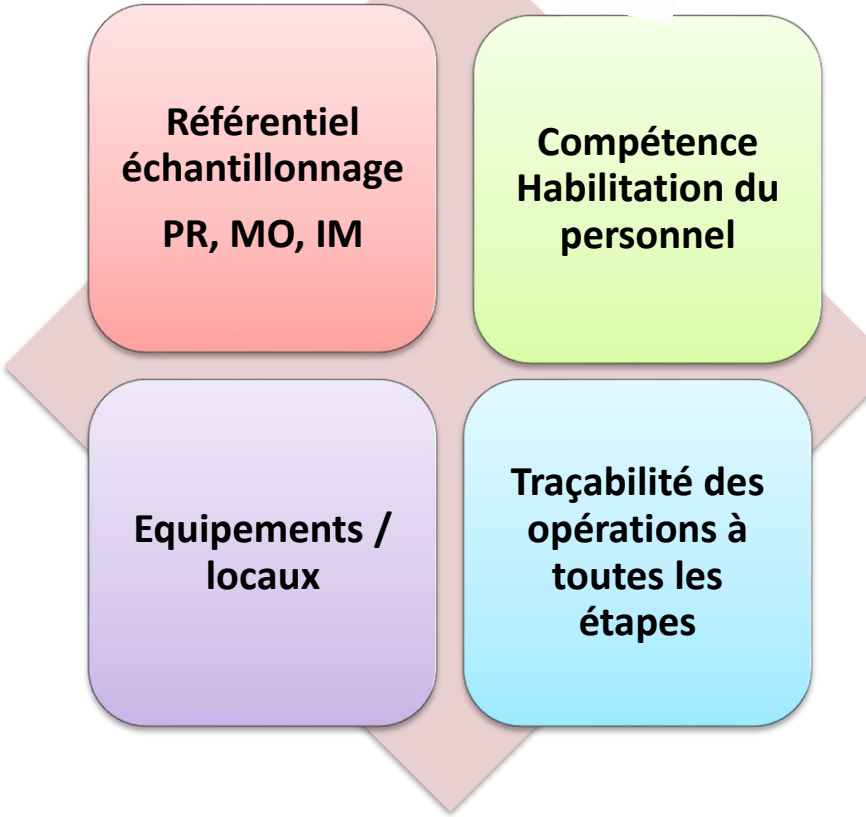
PR NF EN ISO 5667-14

Norme très générale, applicable aux matrices eaux

<u>Concepts décrits</u>

Assurance qualité liée à l'échantillonnage

reprise des exigences du référentiel ISO/CEI 17025



PR NF EN ISO 5667-14

Contrôles qualité (CQ)

- Fournir un moyen de détecter et suivre des erreurs liées à l'échantillonnage
- Démontrer que les erreurs liées à l'échantillonnage sont contrôlées
- Donner une indication de la variabilité due à l'échantillonnage

Blancs →Maitriser les contaminations potentielles

Doubles →Evaluer la fidélité échantillonnage

Dopage →Vérifier l'intégrité de l'échantillon

Recommande d'allouer au moins **2 % du budget analytique** aux contrôles qualité pour l'échantillonnage

PR NF EN ISO 5667-14

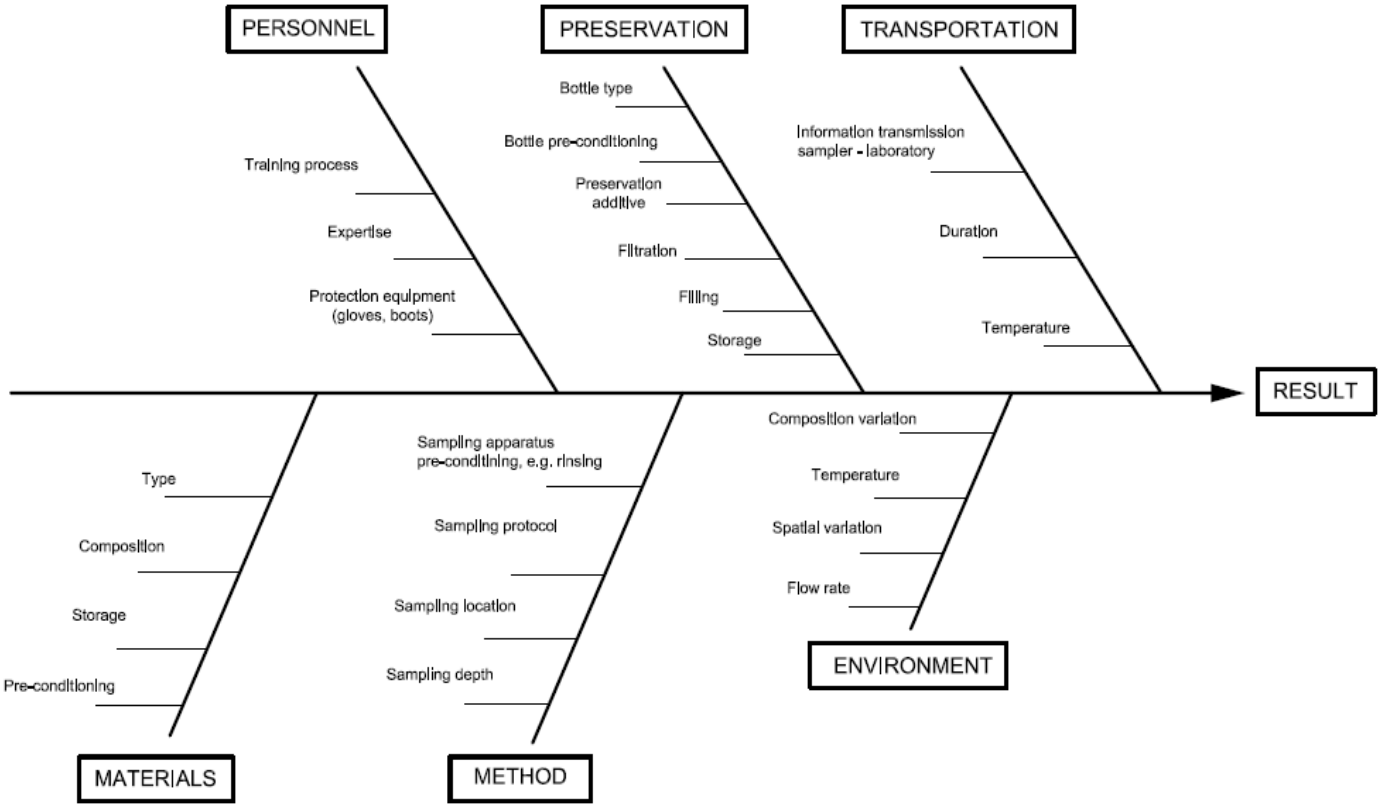
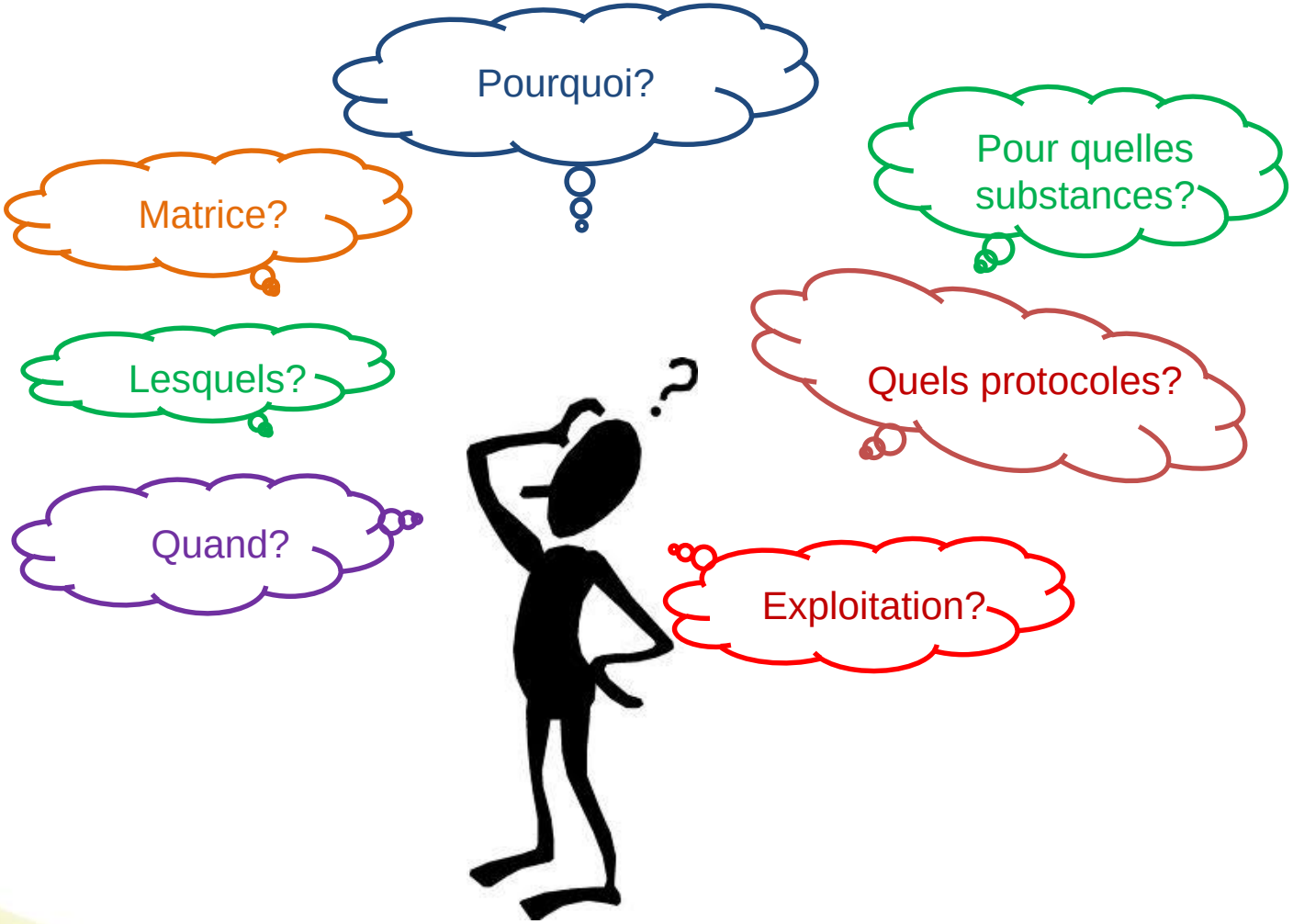


Figure 1 — Sources of sampling error

FD T 90-524

- Complémentaire à la PR NF EN ISO 5667-14
- Utilisable directement par les opérateurs de terrain (protocoles fournis, processus de recherche d'une contamination, exemples concrets)
- Focalisée essentiellement sur les CQ

FD T 90-524

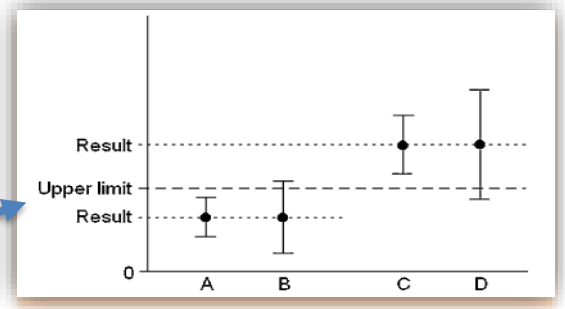

Pourquoi?
Matrice?
Pour quelles substances?
Lesquels?
Quels protocoles?
Quand?
Exploitation?

CQ : *Pourquoi?*

•Maîtriser l'absence de contamination lors des opérations d'échantillonnage : **BLANCS**

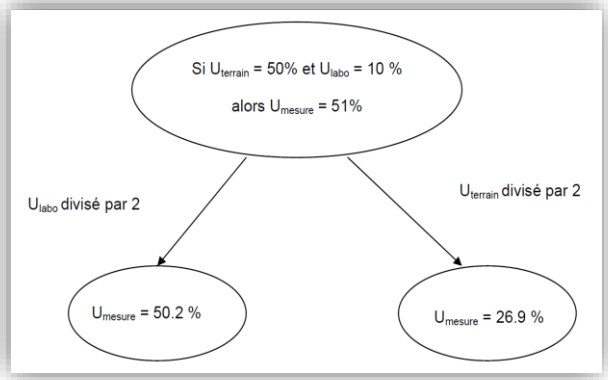
•Evaluer la fidélité liée aux opérations d'échantillonnage : **DOUBLES**

- utile pour le commanditaire lors de la prise de décision (conformité)



A and C: incertitude analytique seule
B and D: incertitude combinée (analytique plus échantillonnage)
Ramsey and Thompson, Accred Qual Assur (2007) 12:503-513

- utile pour le laboratoire afin de savoir sur quelle partie de la chaîne de mesure il est préférable de porter son effort pour diminuer l'incertitude globale de la mesure



•Vérifier l'intégrité de l'échantillon : **DOPAGES**

- Comportement des substances entre l'échantillonnage et l'analyse (instabilité, perte…)

CQ : quand?

Quelle périodicité ? : aucune exigence dans FD T 90-524

- laissée à la libre appréciation des organismes d'échantillonnage
- mais doit prendre en compte :
  - la fréquence d'utilisation du matériel,
  - la typologie des échantillons,
  - la nature des analytes d'intérêt recherchés,
  - l'historique des contrôles,
  - et de manière globale les résultats d'essais obtenus.

Responsabilité des CQ doit être établie en amont des opérations d'échantillonnage en concertation avec le donneur d'ordre et les organismes d'échantillonnage et d'analyses

Blancs : maitriser les sources de contamination

Quels blancs ?

Pour chaque blanc

- définition
- utilité
- protocole de mise en œuvre fourni

eau de blanc :
eau utilisée pour vérifier l'absence de contamination durant l'étape d'échantillonnage ; sa qualité doit être compatible avec les objectifs de son usage

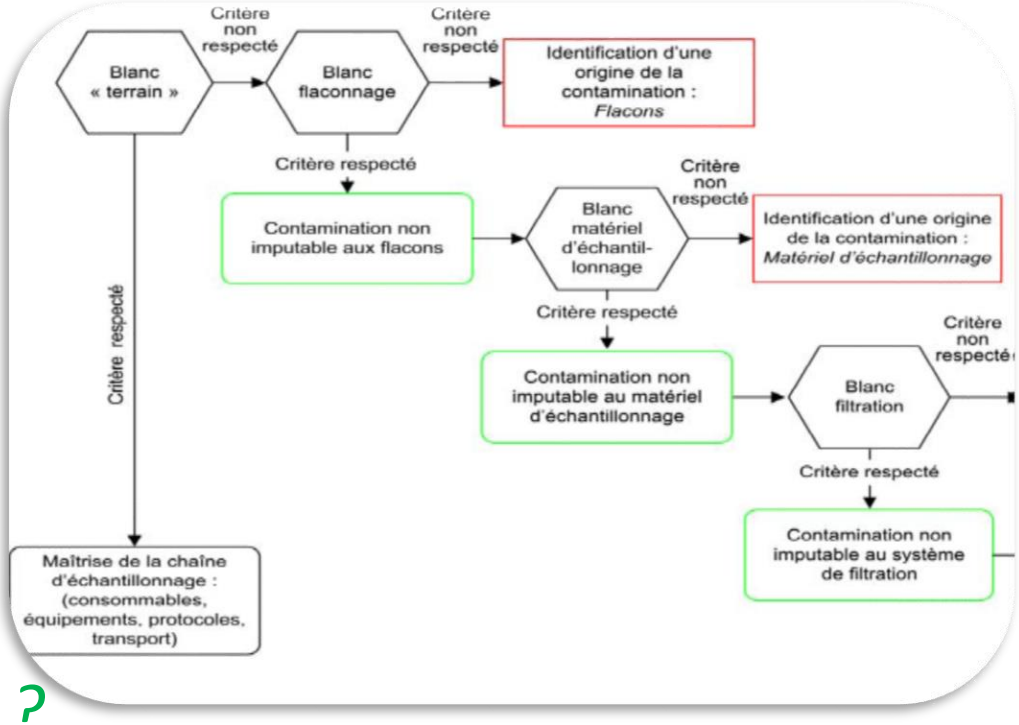
Blancs : maitriser les sources de contamination

Lesquels mettre en œuvre?

En priorité le blanc terrain : englobe tous les autres blancs

Si critère de conformité établi non respecté

processus à mettre en œuvre pour identifier l'origine de la contamination



Pour quelles substances ?

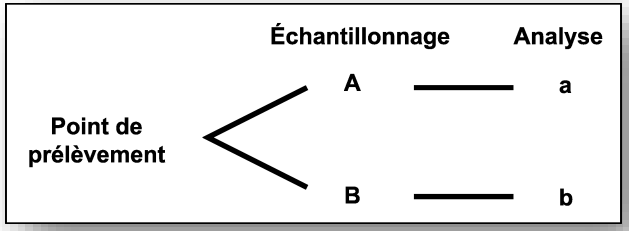
Analytes d'intérêt : Métaux , COV, alkylphénols, HAP, COT, tritium, flore mésophile aérobie totale, etc….

Doubles : Evaluer la fidélité de l'échantillonnage de l'ensemble de la chaîne de mesure

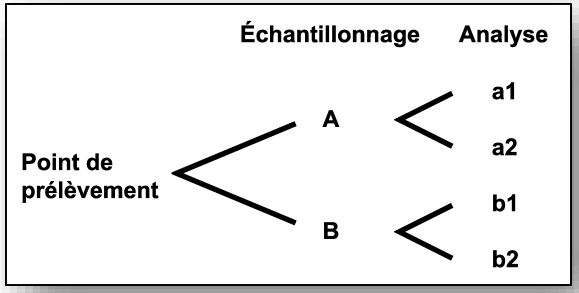
Lesquels?

Double pour évaluer la fidélité de l'ensemble de la chaîne de mesure

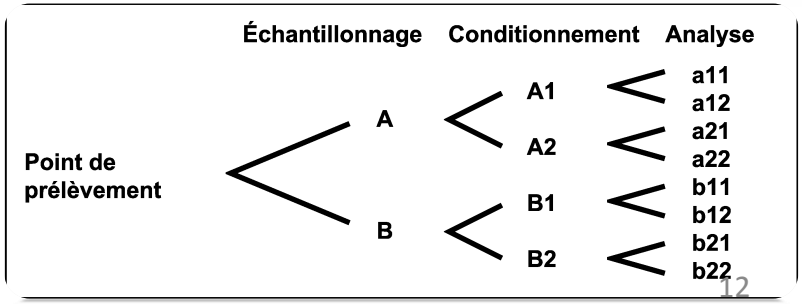
en priorité



Double pour évaluer les contributions liées aux étapes :
- Echantillonnage (incluant le conditionnement)
- Analyse



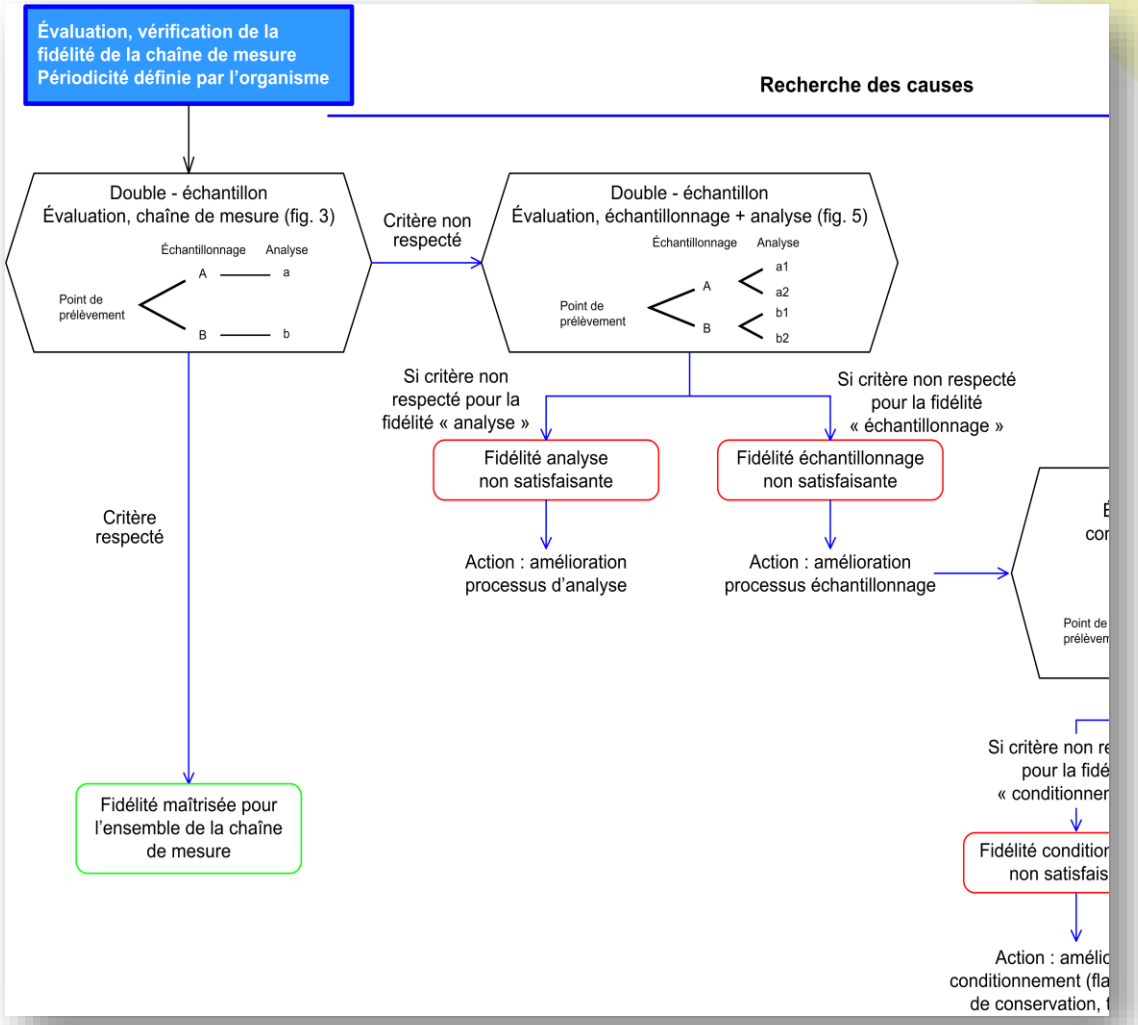
Double pour évaluer les contributions liées aux étapes :
- Echantillonnage,
- Conditionnement,
- Analyse



Doubles : Evaluer la fidélité de l'échantillonnage de l'ensemble de la chaîne de mesure

Si critère de conformité établi non respecté

processus à mettre en œuvre pour identifier l'origine d'une fidélité non satisfaisante



Possibilité de mettre en œuvre les doubles dans un ordre différent ou de façon simultanée

Doubles : Evaluer la fidélité de l'échantillonnage de l'ensemble de la chaîne de mesure

Quelles Substances ?

Analytes pertinents

- impact l'échantillonnage
- impact sur le conditionnement, conservation

Exemple : MES, métaux, COT, DCO, anions ….

Quelles matrices ?

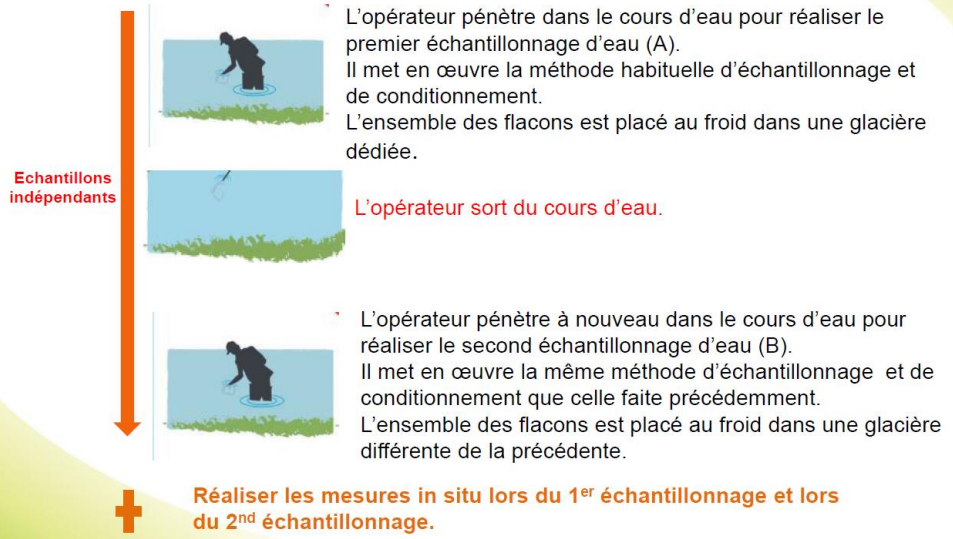
Matrice eau dont les concentrations en analytes d'intérêts sont comprises entre 20 à 80% de la gamme de mesure du laboratoire

Combien?

Nbre minimal de doubles pour estimer la fidélité :
8 à 10

Quels Protocoles ?

Ex : Echantillonnage direct (à gué)

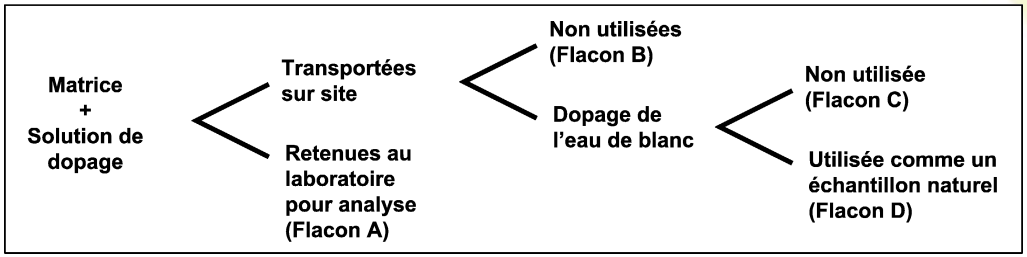


Dopage : Vérifier l'intégrité de l'échantillon entre l'échantillonnage et démarrage du processus analytique

Quels Protocoles?

– Dopage réalisé sur site

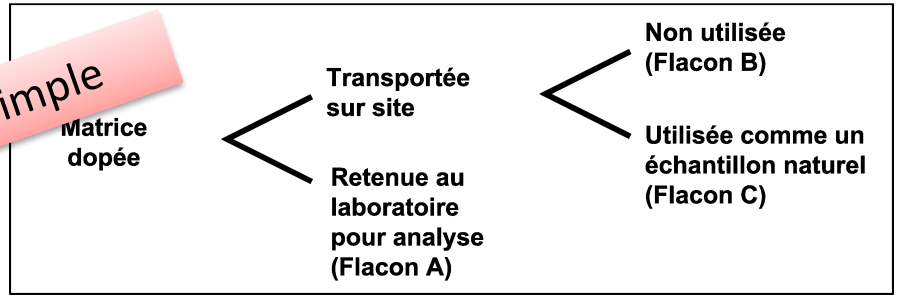
- Protocole de dopage fourni



– Dopage réalisé au laboratoire

- Protocole de dopage fourni

Le plus simple



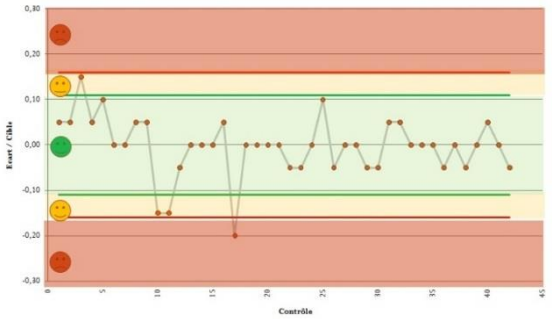
- Matrice
  - eau de blanc, échantillon naturel, matériau de référence

Utile lors de la recherche de nouveaux analytes pour lesquels peu de données sont disponibles quant à l'impact de l'échantillonnage et de la conservation

CQ : Comment les exploiter?

Des règles définies pour chaque CQ

- Blancs
  - Conc du blanc : [flacon C] - [flacon A], valeur cible égale à zéro
  - Connaitre LQ, incertitude de la méthode analytique
  - Fournir les valeurs de blancs avec résultats afin de pouvoir évaluer si les données transmises sont de bonne qualité
  - Ne pas retrancher les valeurs des blancs aux résultats d'analyses sur échantillon…..
- Doubles et dopages basés sur la mise en place de carte de contrôle (avec limites de surveillance et d'action)
  - 25 valeurs minimales
  - Limite de surveillance : 2 * écart-type
  - Limite d'action : 3 * écart-type



Et de nombreux exemples présentés

Exemple : blanc

C.1.2 Résultats obtenus pour le zinc

Matériel d'échantillonnage	Zn en µg/l (flacon C)	Zn en µg/l (Flacon A)	LQ	Incertitude à la LQ (k=2) en %	Valeur à reporter sur la carte de contrôle	Conclusion	Action	Contamination identifiée
SP-1	< 15	< 15	15	15	0	Blanc non significatif	Aucune	
SP-2	< 15	< 15	15	15	0	Blanc non significatif	Aucune	
SP-3	< 15	< 15	15	15	0	Blanc non significatif	Aucune	
SP-4	< 15	< 15	15	15	0	Blanc non significatif	Aucune	
SP-5	**144**	< 15	15	15	**144**	LQ_{labo} =15 + 2,25 µg/L ; blanc significatif	Recherche de la source de contamination, valeur flacon B ([C]<15 µg/l)	présence d'un écrou en laiton dans le matériel d'échantillonnage
SP-6	< 15	< 15	15	15	0	Blanc non significatif	Aucune	
SP-7	< 15	< 15	15	15	0	Blanc non significatif	Aucune	

Conclusion

- Contrôle qualité échantillonnage : Concepts nouveaux pour une application de routine
- 2 documents disponibles pour les organismes d'échantillonnage mais mise à disposition récente (septembre 2015)
- Un panel d'outils : identiques à ceux mis en place dans les laboratoires pour l'analyse
  - blancs
  - doubles
  - dopages
- Ne sont pas à mettre en œuvre de façon systématique
- Privilégier la réalisation de blancs terrain

Questions?

Benedicte.lepot@ineris.fr