

ACCREDITATION RELATIVE AUX METHODES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF DANS LES EAUX : SITUATION ACTUELLE ET PERSPECTIVES

Méthodes et technologies innovantes

JP GHESTEM - M EL MOSSAOUI

Aout 2014

Programme scientifique et technique
Année 2013

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2013. Il a pour objectif de réaliser une étude des possibilités d'accréditation des méthodes d'échantillonnage passif sur les eaux.

Auteur (s) :

JP GHESTEM
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

M EL MOSSAOUI
BRGM
m.elmossaoui@brgm.fr

Vérification du document :

A TOGOLA
BRGM
a.togola@brgm.fr

S LARDY FONTAN
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

C MIEGE
IRSTEA
c.miege@irstea.fr

Les correspondants

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

BRGM : Jean Philippe GHESTEM, Direction des Laboratoires, jp.ghestim@brgm.fr

Référence du document : GHESTEM JP., EL MOSSAOUI M.. (2014) - Accréditation relative aux méthodes d'échantillonnage passif dans les eaux : situation actuelle et perspectives. Rapport final. BRGM/RP-63855-FR, 41p.

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

SOMMAIRE

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Contexte | 7 |
| 2. Rappels | 9 |
| 2.1. LA CHAINE DE MESURE POUR L'UTILISATION D'ECHANTILLONNEURS PASSIFS | 9 |
| 2.2. LE SYSTEME D'ACCREDITATION | 10 |
| 3. Situation au niveau européen et international | 13 |
| 3.1. FRANCE | 13 |
| 3.2. ROYAUME UNI | 14 |
| 3.3. ALLEMAGNE | 14 |
| 3.4. NORVEGE | 14 |
| 3.5. PAYS-BAS | 14 |
| 3.6. SUEDE | 14 |
| 3.7. ESPAGNE | 14 |
| 3.8. REPUBLIQUE TCHEQUE | 15 |
| 3.9. ETATS-UNIS | 15 |
| 4. Propositions pour un futur programme technique d'accréditation | 17 |
| 4.1. DOCUMENTS DE REFERENCE DU COFRAC | 17 |
| 4.2. EXPRESSION DE LA PORTEE D'ACCREDITATION | 18 |
| 4.3. REVUE DES DEMANDES, APPELS D'OFFRES ET CONTRATS (NF EN ISO/CEI 17025 § 4.4) | 20 |
| 4.4. PERSONNEL (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.2) | 22 |
| 4.5. INSTALLATIONS ET CONDITIONS AMBIANTES (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.3) | 23 |
| 4.6. ACHATS DE SERVICES ET DE FOURNITURES (NF EN ISO/CEI 17025 § 4.6) | 23 |
| 4.7. METHODES D'ESSAI (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.4) | 24 |
| 4.8. MANUTENTION DES OBJETS D'ESSAI (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.8) | 24 |
| 4.9. ASSURER LA QUALITE DES RESULTATS D'ESSAI | 25 |
| 4.9.1. Contrôles qualité internes | 25 |
| 4.9.2. Contrôles qualité externes | 25 |
| 4.10. RAPPORT SUR LES RESULTATS | 27 |
| 5. Synthèse et conclusion | 29 |
| 6. Bibliographie | 31 |
| 7. Annexe 1 | 33 |

TITRE : ACCREDITATION RELATIVE AUX METHODES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF DANS LES EAUX : SITUATION ACTUELLE ET PERSPECTIVES
AUTEUR(S) : JP GHESTEM, M EL MOSSAOUI

RESUME

Les programmes de surveillance environnementale des eaux sont le plus souvent basés sur des échantillonnages ponctuels. Depuis plusieurs années, des outils d'échantillonnage passif des eaux se développent notamment dans des contextes d'études ou de recherche dont l'objectif est la validation des outils.

Compte tenu des avantages attendus de ces outils (intégration des concentrations de polluants sur une période donnée, préconcentration par rapport aux concentrations des échantillons ponctuels), de nombreuses questions techniques et d'autres concernant la fiabilité des résultats sont régulièrement posées pour leur utilisation dans un contexte réglementaire.

Dans le contexte de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau, l'une des principales exigences est l'accréditation des méthodes d'analyse chimique.

Ce rapport, réalisé dans le cadre du programme d'activités d'AQUAREF pour l'année 2013, a pour principal objectif, en prévision d'une utilisation potentielle en contexte réglementaire, de faire un bilan sur les exemples de programmes d'accréditation européen ou international sur l'échantillonnage passif et aussi de faire des propositions pour un programme d'accréditation national. L'objectif étant de démarrer la réflexion au niveau national et de disposer d'un premier document de travail pour des discussions avec le COFRAC, organisme français d'accréditation.

En France il n'existe pas à l'heure actuelle de programme d'accréditation dans le domaine de l'échantillonnage passif sur l'eau. Un bilan au niveau européen et international a montré que quelques exemples d'accréditation sur ces méthodes existaient notamment avec un exemple très précis en République Tchèque, pays très en pointe sur le développement de ces outils. Par ailleurs, plusieurs laboratoires « prestataires » étrangers (Norvège, Angleterre) offrent maintenant dans leur catalogue des possibilités d'analyses d'eau par échantillonnage passif.

L'accréditation pour l'échantillonnage passif des eaux se rapproche sur beaucoup de points de l'accréditation des méthodes d'évaluation de la qualité de l'air. Les documents de référence de ce domaine (normes, référentiels COFRAC de type Guides Techniques d'Accréditation, l'expression des portées, ...) sont de très bons exemples pour bâtir un programme d'accréditation sur l'échantillonnage passif des eaux.

Le rapport fait des propositions sur les principaux champs d'exigences de l'accréditation en insistant sur les spécificités liées à l'échantillonnage passif dans les eaux.

Mots clés (thématique et géographique) : accréditation, échantillonnage passif, eau, assurance qualité

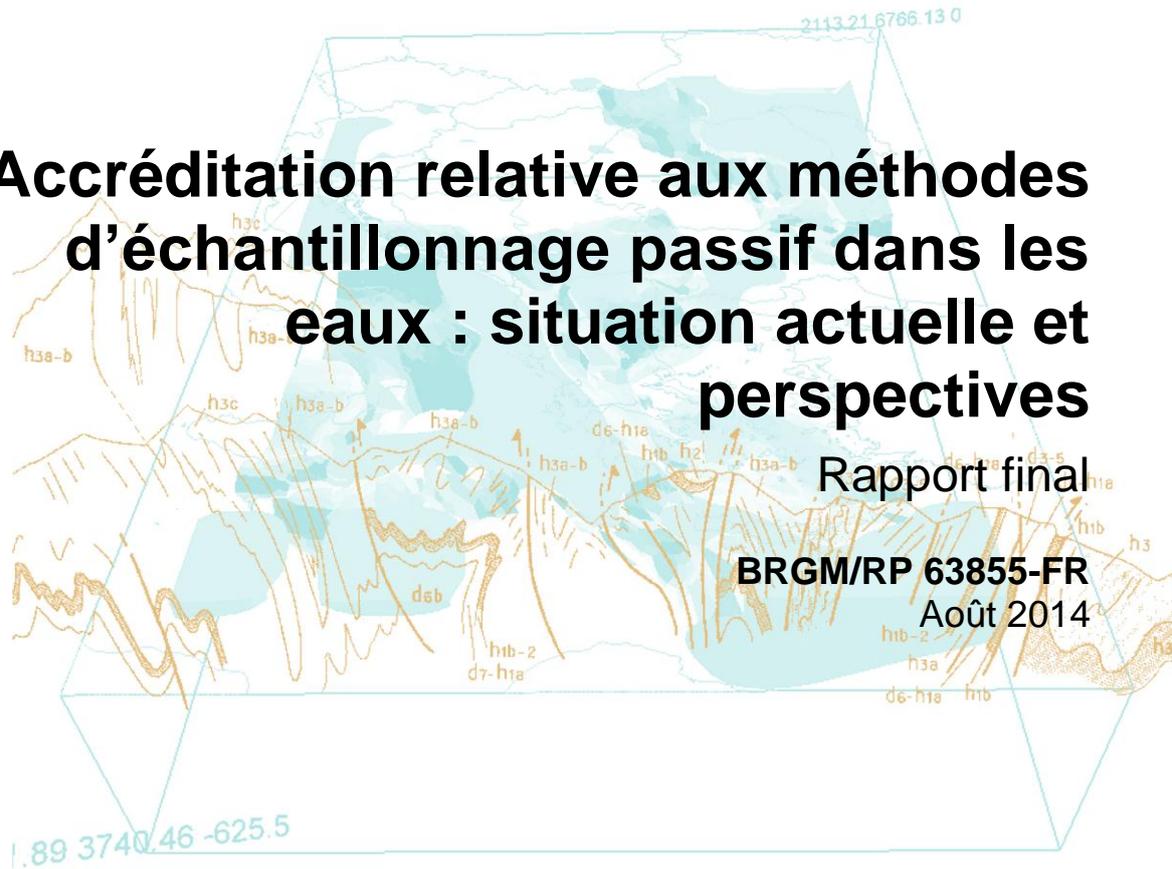


Accréditation relative aux méthodes d'échantillonnage passif dans les eaux : situation actuelle et perspectives

Rapport final

BRGM/RP 63855-FR

Août 2014



Géosciences pour une Terre durable

brgm

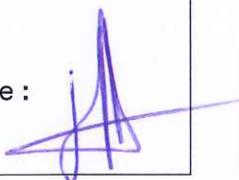
Accréditation relative aux méthodes d'échantillonnage passif dans les eaux : situation actuelle et perspectives

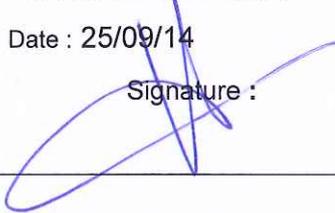
Rapport final

BRGM/RP 63855-FR
Août 2014

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2013

JP GHESTEM, M EL MOSSAOUI

| |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Vérificateur :</p> <p>Nom : A. TOGOLA</p> <p>Date : 09/09/14</p> <p>Signature : </p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

| |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Approbateur :</p> <p>Nom : H. GABORIAU</p> <p>Directeur des Laboratoires</p> <p>Date : 25/09/14</p> <p>Signature : </p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots-clés : accréditation, échantillonnage passif, eau, assurance qualité

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

GHESTEM JP., EL MOSSAOUI M.. (2014) – Accréditation relative aux méthodes d'échantillonnage passif dans les eaux : situation actuelle et perspectives. Rapport final. BRGM/RP-63855-FR, 41p.

Synthèse

Les programmes de surveillance environnementale des eaux sont le plus souvent basés sur des échantillonnages ponctuels. Depuis plusieurs années, des outils d'échantillonnage passif des eaux se développent notamment dans des contextes d'études ou de recherche dont l'objectif est la validation des outils.

Compte tenu des avantages attendus de ces outils (intégration des concentrations de polluants sur une période donnée, préconcentration par rapport aux concentrations des échantillons ponctuels), de nombreuses questions techniques et d'autres concernant la fiabilité des résultats sont régulièrement posées pour leur utilisation dans un contexte réglementaire.

Dans le contexte de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau, l'une des principales exigences est l'accréditation des méthodes d'analyse chimique.

Ce rapport, réalisé dans le cadre du programme d'activités d'AQUAREF pour l'année 2013, a pour principal objectif, en prévision d'une utilisation potentielle en contexte réglementaire, de faire un bilan sur les exemples de programmes d'accréditation européen ou international sur l'échantillonnage passif et aussi de faire des propositions pour un programme d'accréditation national. L'objectif étant de démarrer la réflexion au niveau national et de disposer d'un premier document de travail pour des discussions avec le COFRAC, organisme français d'accréditation.

En France il n'existe pas à l'heure actuelle de programme d'accréditation dans le domaine de l'échantillonnage passif sur l'eau. Un bilan au niveau européen et international a montré que quelques exemples d'accréditation sur ces méthodes existaient notamment avec un exemple très précis en République Tchèque, pays très en pointe sur le développement de ces outils. Par ailleurs, plusieurs laboratoires « prestataires » étrangers (Norvège, Angleterre) offrent maintenant dans leur catalogue des possibilités d'analyses d'eau par échantillonnage passif.

L'accréditation pour l'échantillonnage passif des eaux se rapproche sur beaucoup de points de l'accréditation des méthodes d'évaluation de la qualité de l'air. Les documents de référence de ce domaine (normes, référentiels COFRAC de type Guides Techniques d'Accréditation, l'expression des portées, ...) sont de très bons exemples pour bâtir un programme d'accréditation sur l'échantillonnage passif des eaux.

Le rapport fait des propositions sur les principaux champs d'exigences de l'accréditation en insistant sur les spécificités liées à l'échantillonnage passif dans les eaux. En particulier le rapport insiste sur les besoins suivants :

- Définir un « entrepreneur principal » de la prestation avec une préférence pour l'organisme préleveur sur le même modèle que les mesures dans l'air.
- Définir l'organisme en charge du calcul de la concentration moyenne dans le milieu à partir des résultats d'analyse sur l'échantillonneur passif et des équations de calibration des outils.
- Définir (si besoin) l'organisme en charge de la fourniture des échantillonneurs (sur le modèle de l'air, la préférence irait au laboratoire).
- Définir les données environnementales, mesures physico-chimique à acquérir sur le terrain en même temps que les mesures d'échantillonnage passif.
- Mettre en place des formations, guides techniques spécifiques à l'échantillonnage passif afin d'assurer la compétence des préleveurs et laboratoires.

- Préparer un document normatif décrivant les exigences en matière d'étalonnage des outils d'échantillonnage passif
- Préciser les exigences en matière de validation d'une méthode d'échantillonnage passif (et notamment les spécificités par rapport aux dossiers de validation actuels sur les méthodes d'analyse d'eau).
- Préciser les exigences en matière de contrôles qualité internes (blancs, répliqués, ...)
- Favoriser la mise en place d'outils de démonstration de la qualité: essais d'intercomparaison sur l'échantillonnage passif dont le champ sera à définir très précisément et MR(C) pour validation des méthodes d'analyse en laboratoire
- Définir une politique concernant les rapports d'essai et notamment le caractère accrédité ou pas du résultat en fonction de l'accréditation du prélèvement et/ou de l'analyse.

Compte tenu des nombreuses ressemblances entre les domaines de l'air et de l'eau sur cette thématique, des échanges entre AQUAREF et le LCSQA (Laboratoire de Contrôle et de Surveillance de la Qualité de l'Air) seraient utiles.

Enfin, pour assurer un bon fonctionnement du système d'accréditation il sera nécessaire de développer les compétences sur la mesure par échantillonnage passif des évaluateurs techniques réalisant des audits pour le COFRAC.

Sommaire

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. Contexte | 7 |
| 2. Rappels | 9 |
| 2.1. LA CHAINE DE MESURE POUR L'UTILISATION D'ECHANTILLONNEURS PASSIFS | 9 |
| 2.2. LE SYSTEME D'ACCREDITATION | 10 |
| 3. Situation au niveau européen et international | 13 |
| 3.1. FRANCE | 13 |
| 3.2. ROYAUME UNI..... | 14 |
| 3.3. ALLEMAGNE | 14 |
| 3.4. NORVEGE | 14 |
| 3.5. PAYS-BAS..... | 14 |
| 3.6. SUEDE | 14 |
| 3.7. ESPAGNE | 14 |
| 3.8. REPUBLIQUE TCHEQUE..... | 15 |
| 3.9. ETATS-UNIS | 15 |
| 4. Propositions pour un futur programme technique d'accréditation | 17 |
| 4.1. DOCUMENTS DE REFERENCE DU COFRAC | 17 |
| 4.2. EXPRESSION DE LA PORTEE D'ACCREDITATION..... | 18 |
| 4.3. REVUE DES DEMANDES, APPELS D'OFFRES ET CONTRATS (NF EN ISO/CEI 17025 § 4.4)..... | 20 |
| 4.4. PERSONNEL (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.2) | 22 |
| 4.5. INSTALLATIONS ET CONDITIONS AMBIANTES (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.3)..... | 23 |
| 4.6. ACHATS DE SERVICES ET DE FOURNITURES (NF EN ISO/CEI 17025 § 4.6)..... | 23 |
| 4.7. METHODES D'ESSAI (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.4) | 24 |
| 4.8. MANUTENTION DES OBJETS D'ESSAI (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.8)..... | 24 |
| 4.9. ASSURER LA QUALITE DES RESULTATS D'ESSAI | 25 |
| 4.9.1. Contrôles qualité internes | 25 |

| | |
|-----------------------------------------|-----------|
| 4.9.2. Contrôles qualité externes | 25 |
| 4.10. RAPPORT SUR LES RESULTATS | 27 |
| 5. Synthèse et conclusion | 29 |
| 6. Bibliographie | 31 |
| 7. Annexe 1 | 33 |

Liste des illustrations

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Illustration 1 : exemples d'échantillonneurs passifs : DGT, POCIS et SPMD (de gauche à droite) | 9 |
| Illustration 2 : exemple de portée d'accréditation relative à l'échantillonnage passif en République Tchèque | 15 |
| Illustration 3 : Exemple de lignes de portée d'accréditation relatives à la lixiviation de sols et aux éluats de matrice sol | 19 |
| Illustration 4 : exemple de nomenclature de portées d'accréditation pour les analyses d'air (extrait du LAB GTA 94)..... | 19 |

Liste des annexes

| | |
|-------------|----|
| 7. Annexe 1 | 33 |
|-------------|----|

1. Contexte

La surveillance des masses d'eau de surface et souterraines notamment dans le contexte de la Directive Cadre Européenne sur l'eau (DCE) [1] est réalisée à travers la mise en œuvre de vastes programmes d'échantillonnage et d'analyse. Les opérations d'échantillonnage sont classiquement réalisées par échantillonnage ponctuel, c'est-à-dire par prélèvement à un instant bien défini d'un échantillon d'eau. Ces prélèvements sont répétés au cours de l'année à des fréquences variables suivant les types de masses d'eau et les polluants considérés. Après échantillonnage, les concentrations de polluants sont déterminées au laboratoire.

Depuis environ 20 ans, des techniques dites « d'échantillonnage passif » se sont développées. Elles consistent à introduire dans le milieu, pendant une période déterminée, un dispositif, spécifique d'une famille de substance chimique. Pendant cette période, l'échantillonneur passif fixe les polluants suivant des principes physiques différents selon les types d'échantillonneurs. Ces dispositifs sont très étudiés par les organismes de recherche notamment pour leurs capacités potentielles à intégrer des variations de concentrations dans les temps et donc à rendre compte d'une information qui serait plus représentative et aussi pour leurs capacités à concentrer les polluants par rapport à un échantillon ponctuel, permettant ainsi le plus souvent d'abaisser les limites de quantification.

Dans certains contextes, ces outils pourraient donc apporter des améliorations à la surveillance classique actuelle. Cependant, il reste pour certains de ces outils des points techniques à préciser pour en faire des outils à usage réglementaire (étalonnage, robustesse, fractions échantillonnées, comparabilité aux valeurs seuils réglementaires, ...).

Ces dernières années de très nombreuses études, discussions ont eu lieu aux niveaux français et européens pour étudier les possibilités d'application de ces outils en contexte réglementaire. Aucune décision formelle n'a été prise sur ce point notamment dans le contexte de la DCE. Il est à noter cependant que différents textes d'application de cette directive mentionnent les échantillonneurs passifs comme des outils prometteurs pour la surveillance des masses d'eau. Ces textes soulignent la nécessité de poursuivre les recherches sur ces outils.

AQUAREF a très largement participé à ces discussions. Les partenaires d'AQUAREF conduisent également de nombreuses études techniques concernant les échantillonneurs passifs ainsi que des mises en application à large échelle (www.aquaref.fr).

Malgré les questions techniques encore à résoudre, il se pourrait donc qu'à moyen terme, les méthodes d'échantillonnage passif deviennent des méthodes de surveillance à part entière dans la surveillance réglementaire. A ce titre, elles devraient répondre aux mêmes exigences que les méthodes d'échantillonnage et d'analyse classiques et à quelques autres exigences d'assurance et de contrôle qualité spécifiques de ce type d'outils. Dans le cadre de la DCE, le texte réglementaire de référence pour l'assurance et le contrôle qualité est la directive européenne 2009/90/CE [2] dite directive « QA/QC ». Cette directive fixe des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux y compris les méthodes de terrain. Ces spécifications concernent par exemple l'exigence d'accréditation des méthodes d'analyse chimique, d'utilisation de matériaux de référence, de participation à des essais interlaboratoires, d'utilisation de méthodes d'analyse permettant de garantir certains niveaux de performance en termes de limite de quantification et d'incertitude de mesure.

L'accréditation est donc une des principales exigences pour les méthodes d'analyse utilisables en contexte DCE. Cette condition est reprise dans la réglementation française à travers les

exigences de l'arrêté d'agrément des laboratoires [3]. Cet arrêté impose également, de façon indirecte l'accréditation sur l'échantillonnage.

A l'heure actuelle, les méthodes d'échantillonnage passif ne figurent pas dans les référentiels techniques d'accréditation du COFRAC (Comité Français d'Accréditation). Afin d'anticiper ces évolutions probables vers les méthodes d'échantillonnage passif, il est proposé dans ce rapport une réflexion sur les possibilités d'accréditation d'une telle chaîne de mesure.

Ce rapport s'inscrit dans le cadre du programme AQUAREF pour l'année 2013 et de la convention de partenariat ONEMA BRGM 2013-2015. Le LNE et IRSTEA ont contribué à la préparation de ce rapport. Il a principalement pour objectif de faire un bilan de l'accréditation sur l'échantillonnage passif dans d'autres pays européens (ou au niveau international) et de réfléchir aux possibilités d'accréditation en France d'une telle chaîne de mesure notamment en faisant le rapprochement avec l'accréditation sur les analyses d'air pour lesquelles des méthodes de mesure très proches sont d'ores et déjà accréditées.

Des discussions devraient démarrer en 2015 avec le COFRAC pour évoquer cette question. Ces discussions s'intégreront dans le travail de révision de l'arrêté agrément, travail qui sera piloté par la Direction de l'Eau et de la Biodiversité du ministère de l'Ecologie et par l'ONEMA.

2. Rappels

2.1. LA CHAÎNE DE MESURE POUR L'UTILISATION D'ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS

Les échantillonneurs passifs sont des systèmes de petite dimension (5-15 cm) qui sont introduits dans le milieu (eau principalement) afin de préconcentrer des composés spécifiques. Ci-dessous sont présentés 3 exemples d'échantillonneurs parmi les plus couramment utilisés : DGT (Diffusive Gradients in Thin-Films) pour les métaux, POCIS (Polar Organic compound integrative sampler) pour les substances hydrophiles et SPMD (Semi Permeable membrane Device) pour les substances hydrophobes.



Illustration 1 : exemples d'échantillonneurs passifs : DGT, POCIS et SPMD (de gauche à droite)

Du point de vue de la chaîne de mesure (incluant l'ensemble des opérations depuis l'échantillonnage en passant par l'analyse jusqu'au rendu du résultat final), ces outils entraînent quelques modifications par rapport au schéma classique d'un échantillonnage ponctuel.

Pour l'échantillonnage ponctuel, la chaîne de mesure comprend :

- Le prélèvement de l'échantillon et relevé des conditions physiques et chimiques du site
- L'envoi au laboratoire
- Le traitement de l'échantillon : prétraitement (filtration, ajustement pH, etc...., Extraction, purification, reconcentration
- L'analyse
- L'expression du résultat final $X \pm U$ ($k=2$) en concentration de polluant dans l'échantillon

Pour l'échantillonnage passif on distingue schématiquement les phases suivantes :

- Achat ou préparation de l'échantillonneur passif (incluant la connaissance des caractéristiques d'étalonnage de l'outil, soit données par le fournisseur, soit publiées par un organisme de recherche, soit déterminées par l'organisme ayant préparé l'outil).
- Mise en place de l'outil sur le site pour une durée qui sera fonction de l'intensité de la contamination et du type d'outil – Relevé des conditions physiques et chimiques du site
- Retrait de l'outil et relevé des conditions physiques et chimiques du site
- Envoi de l'outil au laboratoire
- Traitement analytique : extraction, etc.
- Analyse
- Résultat obtenu en quantité de la substance fixée sur l'outil $Y \pm U$ ($k=2$)
- Estimation de la concentration à l'aide de l'équation du modèle d'étalonnage et des constantes d'étalonnages

- Résultat final en concentration moyenne intégrée du polluant sur la période considérée $Z \pm U$ ($k=2$)

Une des différences entre l'échantillonnage ponctuel classiquement réalisé dans les programmes de surveillance et l'échantillonnage passif réside dans les contrôles faits sur le terrain. Très souvent les campagnes d'échantillonnage passif incluent des répliqués sur le site ainsi que des « blancs terrain » ce qui est moins souvent le cas pour l'échantillonnage ponctuel. IL faut précise que les étude cocnernant l'échantillonnage passif sont pour l'instant quasiment exclusivement réalisées par des laboratoires de recherche et non des laboratoires prestataires.

En outre, les rôles et responsabilités entre « préleveur » et « laboratoire » sont plus liées, imbriquées dans la mise en place d'échantillonneurs passifs que dans un schéma classique de mesure ponctuelle. Notamment, après l'analyse proprement dite, un calcul est à réaliser afin de transformer l'information obtenue (en quantité fixée sur l'outil) en une information utilisable par le client final, c'est-à-dire en une concentration moyenne dans le milieu. Par ailleurs, certaines informations relatives à l'échantillonnage (principalement la durée de mise en place dans le milieu) sont nécessaires afin de calculer ce résultat final. Pour l'échantillonnage ponctuel, le résultat fournit par le laboratoire est directement exploitable par le client final.

Afin de définir un programme d'accréditation (si celui s'avère envisageable), le travail principal consistera à réaliser un découpage des opérations pour préciser les rôles et responsabilités de chacun dans le cadre de ce programme.

2.2. LE SYSTEME D'ACCREDITATION

Il ne s'agit pas ici de détailler l'ensemble des règles de l'accréditation ni leur mise en place par le COFRAC. Ne sont présentés de façon schématique que les principales règles qui peuvent être utiles dans le cadre de ce rapport.

L'accréditation est un système d'assurance qualité qui atteste de la compétence technique et organisationnelle de laboratoires d'étalonnage ou d'essais et apporte la garantie qu'une prestation fournie par un laboratoire a été réalisée suivant les exigences du référentiel international NF EN ISO CEI 17025 « Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais » [4]

Ce référentiel distingue des exigences d'organisation et des exigences techniques.

Exemples d'exigences relatives au management :

- Organisation
- Maitrise de la documentation
- Revue des demandes, appels d'offre et contrats
- Sous traitance
- Achats de service et fourniture
- Réclamations, actions correctives
- Processus d'amélioration
- Traçabilité documentaire
- Audits internes

Exemples d'exigences techniques

- Qualification, compétence du personnel
- Installations
- Méthodes d'essai et validation des méthodes
- Equipement
- Traçabilité métrologique du mesurage
- Echantillonnage
- Manutention des objets d'essais
- Qualité des résultats d'essai
- Rapport sur les résultats

Un programme d'accréditation sur l'échantillonnage passif consistera à étudier sur tous ces points et de façon plus précise sur l'ensemble des exigences de la norme NF EN ISO 17025, les spécificités de ce type de chaîne de mesure.

Un laboratoire est accrédité pour une durée de 5 ans. La surveillance des laboratoires se fait par un système d'audit par des pairs environ tous les 15 mois.

L'accréditation est décernée à un laboratoire pour des opérations bien spécifiques et notamment :

- Pour un objet (ou matrice. Par exemple Eau douce)
- Pour une caractéristique mesurée ou recherchée (ex : arsenic)
- Pour une méthode donnée (ex : Norme NF EN ISO 17294)

L'ensemble des essais (définis par ces 3 champs) accrédités du laboratoire est rassemblé dans un document disponible sur le site du COFRAC (www.cofrac.fr) et qui est appelé «portée d'accréditation».

Depuis quelques années, l'expression des portées d'accréditation dans le domaine de l'eau a évolué et le COFRAC reconnaît maintenant la capacité du laboratoire à développer/valider ses propres méthodes dans un cadre bien déterminé intégrant :

- Objet
- Famille générique de polluants (ex : polluants organiques)
- Principes analytiques génériques du type LC MSMS, colorimétrie, ...

Dans ce cadre, le laboratoire peut, après validation de sa méthode suivant un schéma organisationnel et technique bien précis, déclarer l'accréditation pour un paramètre sans audit spécifique du COFRAC.

Dans le schéma classique actuel concernant les analyses d'eau, le COFRAC reconnaît :

- L'accréditation sur l'activité d'échantillonnage d'eau uniquement réservée aux organismes accrédités également sur des activités de mesures physico chimiques sur site.
- L'activité d'analyse en laboratoire sur des échantillons d'eau.

Il sera nécessaire de réfléchir à la façon dont une chaîne de mesure utilisant l'échantillonnage passif pourra s'insérer dans ce schéma.

3. Situation au niveau européen et international

Dans ce chapitre, l'objectif est de réaliser une synthèse des programmes d'accréditation existant selon le référentiel ISO 17025 au niveau européen et international concernant les techniques d'échantillonnage passif. Nous nous intéresserons uniquement aux matrices « eaux » (eau de surface, eau souterraine, eau résiduaire, etc.).

Le travail a principalement consisté à effectuer des recherches sur les sites internet et dans la documentation des organismes en charge de l'accréditation dans les différents pays. Les principaux mots clés utilisés sont les suivants : POCIS, DGT, SPMD, passive sampling. Le LNE a apporté sa contribution quant à l'identification d'expériences d'accréditation dans certains pays.

Les pays ont été sélectionnés sur la base de leurs avancées dans la mise en application des échantillonneurs passifs. La sélection a été réalisée à partir des connaissances disponibles au BRGM. Ce travail ne se veut donc pas exhaustif.

En Europe, le règlement 765/2008/CE du parlement européen et du conseil fixant les prescriptions relatives à l'accréditation et à la surveillance du marché pour la commercialisation des produits, adopté le 9 juillet 2008, prévoit la mise en place d'un organisme national d'accréditation unique dans les états membres. Les différents organismes d'accréditation nationaux en Europe sont regroupés dans l'European cooperation for Accreditation (EA). Cet organisme permet de faciliter les échanges et de gérer les reconnaissances mutuelles (accords multilatéraux MLA « MultiLateral Agreement ») entre les organismes d'accréditation nationaux. De ce fait, l'accréditation d'une société est reconnue dans son pays et dans les pays signataires.

Au niveau mondial, les différents organismes d'accréditation (des laboratoires et des organismes d'inspection) sont regroupés dans l'ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation). Cet organisme gère les signataires des accords de reconnaissances mutuelles de l'accréditation des laboratoires (MRA « Mutual Recognition Arrangement »).

3.1. FRANCE

Le COFRAC, Comité Français d'Accréditation, ne fait pas mention à ce jour de la publication d'un Guide Technique d'Accréditation (GTA) spécifique à l'utilisation de techniques d'échantillonnage passif dans les eaux. Il n'y a pas de laboratoire accrédité pour les échantillonneurs passifs sur l'eau.

Le LAB GTA 29 « Guide Technique d'accréditation - Echantillonnages d'eau et essais physico-chimiques des eaux sur site » explicite certaines exigences de la norme NF EN ISO CEI 17025 « exigences générales concernant la compétences des laboratoires d'étalonnage et d'essais » et du LAB REF 02 « Exigences pour l'accréditation des laboratoires selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 » appliquées aux activités d'échantillonnage des eaux et d'essais physico-chimiques sur site. Il traite des échantillonnages instantanés (prise d'un échantillon unique), automatiques et après pompage. Ce guide ne fait pas mention des échantillonneurs passifs.

3.2. ROYAUME UNI

La liste des documents d'UKAS (United Kingdom Accreditation Service) ne contient pas de document spécifique à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif dans les eaux. La recherche sur le site UKAS et sur les annexes techniques des laboratoires accrédités par UKAS ainsi que nos échanges électroniques avec UKAS n'ont pas permis de trouver un organisme accrédité pour les techniques d'échantillonnage passif dans les eaux.

Il faut noter cependant que plusieurs sources nous ont fait part d'expériences d'accréditation sur l'échantillonnage passif au Royaume-Uni mais celles-ci n'ont pas pu être confirmées d'après nos recherches. D'un point de vue technique le Royaume-Uni est l'un des pays en pointe dans la mise au point et l'utilisation des échantillonneurs passifs.

3.3. ALLEMAGNE

A ce jour, aucun laboratoire n'est accrédité par DAKKS, Deutsche Akkreditierungsstelle, pour les techniques d'échantillonnage passif dans les eaux et il n'existe pas de programme d'accréditation pour cette technique..

3.4. NORVEGE

A ce jour, l'organisme d'accréditation de Norvège (Norwegian Accreditation) n'a pas accrédité de laboratoires pour les techniques d'échantillonnage passif dans les eaux.

3.5. PAYS-BAS

La documentation de Dutch Accreditation Council (DAC) ne fait pas mention d'un programme d'accréditation pour l'échantillonnage passif. Une recherche dans les annexes techniques des laboratoires accrédités par le DAC, n'a pas permis d'identifier de laboratoire accrédité pour cette méthode.

3.6. SUEDE

Les recherches sur le site de l'organisme d'accréditation suédois (SWEDAC) indiquent qu'aucun programme d'accréditation n'a été mis en place concernant l'échantillonnage passif.

3.7. ESPAGNE

Les recherches sur le site de l'organisme d'accréditation espagnol (www.enac.es) ne permettent pas une information définitive sur le sujet. Il semble cependant qu'une portée d'accréditation (laboratoire LABAQUA) indique des seuils analytiques pour des pesticides organochlorés, des PBDE ou encore des HAP pour des durées d'intégration de 7 jours ce qui laisse envisager une accréditation sur des échantillonneurs passifs de type SPMD (« Semipermeable membrane devices » spécifiques des substances organiques hydrophobes). La formalisation semble donc faite dans ce cas sous la forme d'une méthode d'analyse par Chromatographie en phase gazeuse/ Spectrométrie de masse (GC MSMS) sans que soit plus décrite la méthode de préparation amont dans la portée d'accréditation. La méthode est mentionnée sous la forme d'une méthode interne d'analyse. L'objet analysé dans ce cas est un échantillon d'eau et non un dialysat ou un éluat (de façon plus générale un extrait d'échantillonneur passif) comme dans l'exemple suivant (§3.7). Cela signifierait que le

laboratoire restitue un résultat en rapport avec le milieu échantillonné et non strictement un résultat lié à l'échantillonneur. Dans cette hypothèse, le laboratoire appliquerait lui-même les équations d'étalonnage des outils avec les informations relatives aux durées d'exposition.

3.8. REPUBLIQUE TCHEQUE

Ce pays accrédite très clairement des méthodes d'échantillonnage passif. La portée d'accréditation du laboratoire VUHZ en République Tchèque mentionne par exemple la détermination d'alkylphénols ou de phtalates dans des eaux, des extraits ou encore des dialysats de SPMD. Dans ce cas précis, l'objet analysé (dialysat) porte la spécificité liée à l'échantillonnage passif (cf Illustration 2)

D'autres lignes de la portée de ce laboratoire mentionnent l'analyse de substances organiques polaires via l'analyse par Chromatographie en phase liquide/ Spectrométrie de masse (LC MSMS) d'éluats de POCIS. Les autres matrices mentionnées pour la même ligne de portée d'accréditation et la même méthode d'analyse (LCMSMS) sont les eaux de consommation, de surface ou souterraines (cf Illustration 2).

A la lecture de l'annexe technique, le laboratoire ne restituerait donc qu'une information relative à la quantité fixée sur l'échantillonneur. La transformation des résultats en concentration équivalente dans le milieu pour la période considérée, utilisant les équations d'étalonnage propres à chaque couple échantillonneur-molécule serait réalisée par un autre organisme ou bien par le laboratoire hors accréditation.

La République Tchèque est un des pays en pointe dans le domaine de l'échantillonnage passif à travers les nombreuses publications de T. Ocelka et B. Vrana.

| | Test procedure/method | Test procedure/method identification | Tested object |
|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| | Determination of polyaromatic hydrocarbons (PAH) by liquid chromatography (FLUD) and the sum of PAH by calculation from measured values (*) | SOP 5.00 | Water, extracts, dialyzates from SPMD |
| | Determination of specified polar compounds by liquid chromatography (MS/MS) (*) | SOP 11.00 | Water: drinking, bottled, surface, underground, eluates from POCIS |

Illustration 2 : exemple de portée d'accréditation relative à l'échantillonnage passif en République Tchèque

3.9. ETATS-UNIS

Contrairement à l'Europe, aux Etats Unis on ne retrouve pas un seul organisme d'accréditation national mais plusieurs organismes d'accréditation selon le référentiel ISO 17025. Ces organismes sont signataires du MRA.

Suite à des échanges électroniques avec ces organismes, ils nous renvoient aux annexes techniques des laboratoires disponibles sur leurs sites. Une recherche par mot-clé n'a pas permis d'identifier un laboratoire accrédité pour les techniques d'échantillonnages passifs dans les eaux. A noter que les annexes techniques ne sont pas très explicites sur l'utilisation ou non d'échantillonneurs passifs lors de l'échantillonnage. Idéalement, il serait nécessaire de contacter chaque laboratoire accrédité pour avoir plus de détails. Ce travail conséquent dépasse le cadre de ce rapport.

Aux Etats-Unis, les laboratoires peuvent être accrédités selon le référentiel FSMO « Field Sampling and Measurement Organization ». Ce programme d'accréditation a été créé dans le cadre du programme NEFAP « National Environmental Field Activities Program » de l'institut TNI « The NELAC Institute ». Cet institut est une organisation à but non lucratif dont la mission est de favoriser et d'encadrer la production de données environnementales par le biais de procédures qualité. Le but est d'améliorer la qualité et la fiabilité des données environnementales utilisées par les agences fédérales. Le référentiel « FSMO volume 1 – 2007 » renvoie essentiellement à la norme NF EN ISO CEI 17025:2005 «Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais ».

4. Propositions pour un futur programme technique d'accréditation

Ce chapitre propose quelques pistes de réflexion pour un futur programme d'accréditation sur les méthodes d'échantillonnage passif. Ces pistes de réflexion sont basées sur la connaissance par le BRGM des exigences de la norme NF EN ISO CEI 17025 et des pratiques actuelles du COFRAC concernant la gestion des portées d'accréditation. Bien évidemment le COFRAC sera le seul organisme à définir la possibilité de créer un tel programme d'accréditation et d'en définir les caractéristiques suivant ses procédures internes.

Nous passerons en revue différents aspects des exigences de l'accréditation suivant le modèle de la plupart des guides techniques du COFRAC et notamment en utilisant de nombreuses références au LAB GTA 94 [6], guide technique du domaine de l'air. Les paragraphes concernés de la norme NF EN ISO CEI 17025 seront rappelés.

Tous les items mentionnés seraient à aborder dans un futur programme d'accréditation relatif aux échantillonneurs passifs dans le domaine de l'eau. L'objectif sera de définir les spécificités de cette chaîne analytique.

4.1. DOCUMENTS DE REFERENCE DU COFRAC

En France, le COFRAC s'appuie sur différents types de documents pour mettre en œuvre l'accréditation des laboratoires dans les différents secteurs d'activité.

Ces documents sont en premier lieu le référentiel international NF EN ISO CEI 17025 qui fixe les exigences générales pour les laboratoires d'étalonnage et d'essais. La mesure par échantillonnage passif ne semble pas poser de problème spécifique pour s'intégrer à ce référentiel.

Le COFRAC s'appuie ensuite sur des documents spécifiques par domaine d'activité. Ces documents appelés guides techniques d'accréditation (GTA) fournissent des explications des exigences de la norme 17025 appliquées aux domaines considérés, et ils présentent des recommandations et des bonnes pratiques de la profession.

Actuellement dans le domaine de l'analyse et de l'échantillonnage d'eau, le COFRAC différencie :

- Les opérations d'échantillonnage et de mesure sur site pour lesquelles le document de référence est le LAB GTA 29 [7] « Guide technique d'accréditation - échantillonnages d'eau et essais physico-chimiques des eaux sur site »
- Les opérations d'analyse en laboratoire pour lesquelles un guide technique d'accréditation est en cours de finalisation. Jusqu'à présent les exigences relatives aux opérations d'analyse d'eau étaient précisées dans des documents spécifiques appelés « programme ».

Dans le domaine de l'air on trouve également le document LAB GTA 94 « Essais d'évaluation de la qualité de l'air des lieux de travail ». Par la suite, nous prendrons souvent en exemple ce domaine des analyses d'air car la chaîne de mesure nous semble très proche de celle relative à l'échantillonnage passif sur l'eau. En effet, dans les deux cas, l'organisme préleveur réalise une « extraction » sur place à l'aide d'outils ou de supports spécifiques de certains polluants (échantillonneurs passifs, filtres, tubes à absorption, ...) et envoie au laboratoire l'outil/support utilisé. Le laboratoire réalise sur ce dispositif une extraction, désorption, élution puis, après analyse, les résultats sont convertis en une information utilisable par le client final en utilisant des données relatives à l'échantillonnage (ex : débit et durée de pompage pour l'air, durée d'exposition pour les échantillonneurs passifs).

A la différence du domaine de l'eau, ce LAB GTA intègre à la fois les exigences relatives au prélèvement et celles relatives à l'analyse.

Dans la structure actuelle de la documentation COFRAC et dans un objectif de préciser les exigences pour l'échantillonnage passif, la solution la plus simple semble d'intégrer des paragraphes spécifiques dans le LAB GTA 29 sur l'échantillonnage et dans le LAB GTA en préparation sur les analyses d'eau. L'autre solution consistant à préparer un GTA spécifique pour l'échantillonnage passif, intégrant prélèvement et analyse comme dans le LAB GTA 94 est également envisageable.

4.2. EXPRESSION DE LA PORTEE D'ACCREDITATION

L'accréditation des organismes peut porter soit sur la prestation de prélèvement des substances, soit sur la prestation d'analyse des substances, soit sur ces deux prestations. Dans tous les cas, ces prestations sont bien séparées dans l'expression des portées d'accréditation y compris par exemple dans le domaine de l'air (LAB GTA 94). Pour être accrédité dans le domaine des prélèvements d'eau, l'organisme doit impérativement être également accrédité pour des mesures physico-chimiques sur site (de type pH, oxygène, ...). A noter que le COFRAC ne distingue pas, en termes d'accréditation, le prélèvement de l'échantillonnage mais reconnaît la compétence « échantillonnage » de façon générale.

La portée d'accréditation est définie suivant les principes du document LAB REF 08 « Expression des portées d'accréditation » [9], à partir des quatre éléments suivants :

- Objet (c'est-à-dire la matrice étudiée)
- Caractéristique mesurée ou recherchée
- Principe de la méthode
- Référence de la méthode
- Lieu de réalisation

Dans le domaine de l'eau les « objets » (ou matrices) possibles sont les eaux douces, eaux destinées à la consommation humaine, eaux résiduaires, eaux salines, ...

En ce qui concerne les prélèvements, ces « objets » resteraient adaptés pour une application aux échantillonneurs passifs.

Pour les analyses, il sera nécessaire de définir l'objet considéré. Les deux options envisageables sont les suivantes :

- considérer de façon séparée
 - l'extraction, élution de l'échantillonneur passif
 - l'analyse sur l'extrait.
- considérer dans une même méthode l'extraction/élution et l'analyse

Outre les matrices citées ci-dessus, on trouve également dans les portées d'accréditation la matrice liquide « éluats » utilisée dans le contexte des analyses de sols ou de déchets auxquels une opération de « lixiviation » est appliquée. Dans ce cas, le laboratoire est accrédité pour certaines analyses de polluants dans des « éluats (sols ou déchets) » et également (sur une ligne différente dans sa portée d'accréditation) sur l'opération de lixiviation du sol ou du déchet qui aboutit à l'éluat. Les portées précisent que l'étape de préparation de l'échantillon est obligatoirement suivie d'une étape d'analyse. De même, les essais sont réalisés sur les éluats obtenus selon le test de lixiviation obligatoirement mis en œuvre par le laboratoire.

| ENVIRONNEMENT / MATRICES SOLIDES / Analyses physico-chimiques | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| (Caractérisation des sols – Préparation et traitement des échantillons – HP ENV) | | | |
| Objet | Caractéristique mesurée ou recherchée | Principe de la méthode | Référence de la méthode |
| Sols | Lixiviation | Lixiviation 10l/kg et <4mm | NF EN 12457-2 |

| Objet | Caractéristique mesurée ou recherchée | Principe de la méthode | Référence de la méthode |
|---------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|
| Eluats (sols) | Mercuré | Minéralisation à l'eau régale et dosage par AFS | NF EN 17852 |

Illustration 3 : Exemple de lignes de portée d'accréditation relatives à la lixiviation de sols et aux éluats de matrice sol

Des essais sur des objets/matrices différentes de matrices naturelles sont donc envisageables à la condition que l'opération de préparation de cette matrice de type « éluat » soit réalisée au laboratoire.

Dans le domaine de l'air, les laboratoires sont accrédités sur des méthodes incluant à la fois l'opération d'extraction du dispositif utilisé sur le terrain et aussi la méthode analytique instrumentale. Dans l'illustration 4, l'objet cité est « Air des lieux de travail » mais concrètement c'est le support d'échantillonnage qui est réceptionné par le laboratoire.

| Objet | Caractéristique mesurée ou recherchée | Principe de la méthode | Référence de la méthode |
|--------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Air des lieux de travail | Acétate d'isopentyle (N°CAS 123-92-2) | Désorption chimique du tube à adsorption (charbon actif) Chromatographie en phase gazeuse - détecteur FID | NF X 43-267 MetroPol 021 |
| Air des lieux de travail | Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle (N°CAS 108-65-6) | Désorption chimique du tube à adsorption (charbon actif) Chromatographie en phase gazeuse - détecteur FID | NF X 43-267 MetroPol 022 |

Illustration 4 : exemple de nomenclature de portées d'accréditation pour les analyses d'air (extrait du LAB GTA 94).

Pour la partie analytique liée à l'échantillonnage passif, les deux options citées plus haut semblent donc envisageables. L'expression des portées dans le domaine de l'air semble plus

facile à mettre en place car les extractions, éluions dans le domaine de l'échantillonnage passif sont moins harmonisées que les opérations d'éluion de sols ou de déchets qui sont des protocoles normalisés.

L'exemple tchèque (§3.8) semble plus orienté vers une expression de portée séparant la méthode d'extraction/éluion du dispositif d'échantillonnage passif et la méthode d'analyse sur l'extrait. Nous n'avons pas pu vérifier que la méthode d'extraction/éluion était elle-même accréditée. Dans les règles du COFRAC il semble indispensable d'être également accrédité sur cette méthode en plus de l'accréditation sur l'analyse de l'extrait/éluat.

Ainsi, les portées d'accréditation relatives aux méthodes d'échantillonnage passif pourraient se présenter de la façon suivante.

Echantillonnage

| Objet | Caractéristique mesurée ou recherchée | Principe de la méthode | Référence de la méthode |
|-----------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Eau douce | Mercuré | Echantillonnage passif par DGT | MO xxx |
| Eau douce | Atrazine | Echantillonnage passif par POCIS | MO yyy |

Analyse

| Objet | Caractéristique mesurée ou recherchée | Principe de la méthode | Référence de la méthode |
|-----------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| Eau douce | Cadmium | Eluion de la résine DGT - ICPMS | MO aaa |
| Eau douce | Atrazine | Extraction de phase POCIS- LC MSMS | MO bbb |

Pour l'analyse l'autre possibilité de nomenclature de portée serait du type :

| Objet | Caractéristique mesurée ou recherchée | Principe de la méthode | Référence de la méthode |
|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Eau douce | Cadmium | Eluion de la résine DGT | MO ccc |
| Eau douce | Atrazine | Extraction de phase POCIS | MO ddd |
| Objet | Caractéristique mesurée ou recherchée | Principe de la méthode | Référence de la méthode |
| Eluat DGT (eau douce) | Cadmium | ICPMS | MO eee |
| Extrait POCIS (eau douce) | Atrazine | LC MSMS | MO fff |

4.3. REVUE DES DEMANDES, APPELS D'OFFRES ET CONTRATS (NF EN ISO/CEI 17025 § 4.4)

De façon générale, le COFRAC recommande que lorsque les activités sur sites d'échantillonnages et les essais en laboratoire sont pratiquées par deux organismes différents, un entrepreneur principal soit défini. L'autre organisme devient le sous-traitant. L'entrepreneur

principal est responsable envers le client des travaux réalisés par le sous-traitant et de la validation du rapport final.

Le LAB GTA 94 reprend la recommandation de définir un entrepreneur principal pour l'ensemble de la chaîne de mesure. Hors contexte réglementaire, le choix est libre concernant soit le préleveur soit l'analyste en tant qu'entrepreneur principal. Cependant, en contexte réglementaire, l'organisme en charge du prélèvement est obligatoirement l'entrepreneur principal. Il sera important de connaître les raisons qui ont conduit à émettre cette préconisation car ces raisons pourraient certainement s'appliquer également au domaine de l'échantillonnage passif sur eau.

Ce point est un point capital qui sera à préciser dans le cadre d'une accréditation sur l'échantillonnage passif. La position adoptée par le domaine de l'air semble intéressante et ferait porter à l'organisme en charge du prélèvement la responsabilité du résultat final exprimé en concentration dans le milieu (et donc de l'application des équations d'étalonnage et de prise en compte des durées d'exposition). Le laboratoire ne restituerait comme dans le domaine de l'air que des résultats en quantité retrouvée sur l'outil. Cette solution n'est pas la seule envisageable mais elle permettrait d'uniformiser les pratiques et elle donnerait à l'organisme en charge de l'échantillonnage la possibilité d'apporter dans son rapport final tout commentaire relatif aux conditions de terrain qui auraient pu avoir un impact sur le protocole d'échantillonnage passif.

Il est rappelé que l'entrepreneur principal doit :

- identifier les besoins du client au niveau de l'objectif de mesurage : ceci sera particulièrement important dans le cas de l'échantillonnage passif car il sera nécessaire de disposer d'une très bonne connaissance des différents types d'outils disponibles et de leurs caractéristiques afin d'orienter l'offre vers la meilleure technique vis-à-vis du besoin du client. Par ailleurs, les échanges devront bien évidemment valider les substances concernées, les limites de quantification visées et les durées d'exposition (les deux derniers points étant liés). Le client devra également être bien informé des limites de l'échantillonnage passif.
- collecter les informations spécifiques au lieu de prélèvements ;
- collecter les informations nécessaires pour établir un plan d'échantillonnage ;

Les documents COFRAC et par exemple le guide USGS « Guidelines for the use of the Semipermeable Membrane Device (SPMD) and the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) in Environmental Monitoring Studies » préconisent une visite préalable à la campagne de mesures afin de collecter les informations nécessaires à l'établissement du plan d'échantillonnage et d'identifier les équipements utiles pour les mesures sur sites et les prélèvements.

Relations entre l'organisme réalisant les prélèvements et le laboratoire réalisant les analyses

Ce point est également un point très important car il inclut la nécessité de préciser qui sera responsable de la fourniture des échantillonneurs passifs et donc de la maîtrise de leur qualité. Dans le domaine de l'air, les laboratoires fournissent classiquement aux préleveurs les supports d'échantillonnage dont ils peuvent tester la qualité.

La réalisation des contrôles qualité que sont les blancs « laboratoire » « terrain » fait notamment partie des points critiques de la chaîne analytique et de la discussion qui devra avoir lieu entre préleveur et analyste. Les conditions de conditionnement et de transport des échantillonneurs devront également être spécifiées entre les deux parties.

De façon générale des données importantes mais plus classiques relatives au milieu seront également à échanger entre préleveur et laboratoire : température, pH, turbidité, débit de l'eau, la profondeur, la durée de déploiement de l'échantillonneur passif, ... ainsi que les conditions météorologiques. Ces données sont à relever lors du déploiement et de la récupération des échantillonneurs passifs. Elles sont plus particulièrement à destination de l'entrepreneur principal qui sera en charge de la restitution du résultat au client. La plupart de ces données sont décrites dans la norme NF EN ISO 5667-23 [5].

La relation entre l'organisme réalisant les prélèvements et le laboratoire réalisant les analyses devra également être documentée en précisant en particulier les conditions de transmission des résultats (sous couvert ou non de l'accréditation).

4.4. PERSONNEL (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.2)

L'entrepreneur principal et le sous-traitant doivent disposer :

- d'une procédure décrivant le mode de qualification du personnel,
- de critères de qualification ;
- de critères de maintien de la qualification.

Il ne semble pas qu'il y ait de spécificités sur ce point relatives aux méthodes d'échantillonnage passif. Cependant, on peut insister sur le fait qu'il sera nécessaire que des formations adaptées soient développées afin de diffuser les bonnes pratiques de mise en place sur le terrain et d'analyse pour garantir ainsi la compétence du personnel. Ces formations externes ne sont pas exigées par le COFRAC. Des formations internes par compagnonnage sont autorisées. Cependant les techniques d'échantillonnage passif sont à l'heure actuelle très peu répandues voire inexistantes dans les organismes prestataires.

Il faut noter sur ce dernier point que dans certains laboratoires prestataires européens, des offres commerciales commencent à se développer sur l'échantillonnage passif des eaux (cf annexe 1 et chapitre 3).

De la même façon que cela est déjà décrit dans le LAB GTA 29 concernant l'échantillonnage d'eau, la formation du personnel devra comporter un aspect théorique et un aspect pratique.

La formation, compétence, expertise des évaluateurs réalisant les missions d'audit pour le COFRAC devront également être assurées dans le domaine de l'échantillonnage passif, sur le terrain et au laboratoire.

4.5. INSTALLATIONS ET CONDITIONS AMBIANTES (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.3)

L'entrepreneur principal devra prendre en compte les conditions d'environnement lors des prélèvements et s'assurer de l'intégrité des échantillonneurs passifs lors du déploiement, de la récupération, du stockage et du transport.

L'entrepreneur principal et le sous-traitant devront décrire les dispositions prises pour éviter la contamination des échantillonneurs passifs durant l'ensemble de la chaîne analytique sur le terrain, pendant le transport et au laboratoire.

4.6. ACHATS DE SERVICES ET DE FOURNITURES (NF EN ISO/CEI 17025 § 4.6)

Que ce soit dans le domaine de l'air ou pour l'échantillonnage passif sur eau, une des étapes critiques est la fourniture des échantillonneurs (bien sûr si ceux-ci ne sont pas fabriqués par l'organisme lui-même).

Selon le LAB REF 30 [8], il est de la responsabilité du laboratoire de prélèvement d'air de s'assurer que le fabricant des supports passifs ait déterminé les caractéristiques nécessaires, notamment les débits de diffusion (afin de s'assurer d'être conforme avec les référentiels en vigueur qui sont des normes européennes). Le fabricant doit mettre à disposition un rapport d'essai conforme aux référentiels incluant par exemple : l'atmosphère d'essai et la méthode utilisée, le type d'échantillonneur, l'indication de la conformité de la procédure utilisée à une norme, le détail des conditions d'essai, ...

Aucune norme actuelle ne spécifie de façon précise les conditions d'étalonnage et leurs vérifications des échantillonneurs passifs pour l'eau. Il n'existe pour l'instant qu'une norme qui précise principalement les conditions de déploiement et retrait des échantillonneurs (NF EN ISO 5667-23). C'est une norme importante car c'est le premier document normatif international qui aborde l'échantillonnage passif sur l'eau. Cependant ce document est très majoritairement orienté sur l'échantillonnage et moins sur les conditions d'analyse et d'étalonnage des outils.

Cette norme donne également quelques notions et règles générales sur l'étalonnage des outils mais les exigences sur ce point devraient être détaillées et renforcées. Compte tenu de la diversité des échantillonneurs passifs utilisés et des molécules, de la complexité actuelle de certains étalonnages, il semble nécessaire de réfléchir à un document normatif de portée internationale concernant les exigences relatives à l'étalonnage des outils d'échantillonnage passif. Ce document devrait dans la mesure du possible être générique à tout échantillonneur passif quitte à préciser les spécificités de tel ou tel type d'échantillonneur. Le caractère générique du document permettrait de s'affranchir des contraintes liées aux outils brevetés. La norme 5667-23 donne une base pour cela mais il sera nécessaire de la renforcer.

Ces éléments d'étalonnage des outils dans les conditions spécifiées par la norme devront être fournies par le fabricant, publiées, ou bien si ce n'est pas le cas, être obtenues par le laboratoire utilisateur. On peut également imaginer des données d'étalonnage consensuelles (provenant de groupes d'experts, d'AQUAREF, ...), largement disponibles pour les utilisateurs de ce type d'outil.

Le laboratoire devra également disposer d'une procédure qui définit le conditionnement des échantillonneurs passifs avant utilisation.

4.7. METHODES D'ESSAI (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.4)

Comme spécifié au paragraphe précédent, il n'existe à l'heure actuelle qu'une seule norme relative aux échantillonneurs passifs pour l'eau. Cette norme fait partie de la série des normes ISO relatives à l'échantillonnage d'eau (NF EN ISO 5667-23). Elle est générale (non spécifique de couples échantillonneurs-molécules). Elle est plus spécifiquement orientée vers les conditions de mise en place sur le terrain. Elle intègre cependant beaucoup d'autres aspects comme l'assurance qualité, l'analyse, les calculs, la détermination des temps d'exposition, ...

Cette norme devrait servir de base pour l'expression des portées relatives à l'échantillonnage. Elle sera cependant à compléter par des modes opératoires internes plus détaillés en fonction des couples outils-molécules.

Concernant la partie analytique, les laboratoires devront, au moins dans un premier temps, se faire accréditer sur des modes opératoires internes qui pour la plupart rejoindront des modes opératoires déjà existant au laboratoire. En effet, les méthodes d'analyse des échantillonneurs passifs ne sont en général pas spécifiques. Seules les étapes de minéralisation, extraction, élution seront à préciser dans ces modes opératoires internes (cf illustration 2 : le mode opératoire analytique est valable à la fois pour des échantillons d'eau mais aussi pour des dialysats).

Il est possible également que, pour certains couples échantillonneurs-molécules, des normes d'extraction-analyse soient développées. Cependant, ceci sera conditionné aux brevets souvent liés à ces échantillonneurs.

Il est donc probable que la plupart des méthodes revendiquées par les laboratoires soient des méthodes « internes » même si elles s'appuient sur des dispositifs commerciaux. La validation de ces méthodes sera donc un point important à aborder. Il sera nécessaire de préciser ce qui est attendu de la part du laboratoire ou de l'organisme de prélèvement pour la constitution d'un dossier de validation d'un outil d'échantillonnage passif (des exemples de contenu de dossier de validation sont fournis dans le LAB GTA94). Suivant les cas, les éléments de validation peuvent s'appuyer sur des données bibliographiques ou sur des essais à réaliser au laboratoire.

4.8. MANUTENTION DES OBJETS D'ESSAI (NF EN ISO/CEI 17025 § 5.8)

Les dispositions suivantes extraites du LAB GTA 94 sont totalement adaptées au cas des échantillonneurs passifs.

L'organisme en charge des prélèvements aura la responsabilité de transporter les échantillonneurs dans les conditions garantissant leur intégrité selon les recommandations données par le laboratoire réalisant les analyses ou par le fournisseur.

Le laboratoire réalisant les analyses s'assurera que le conditionnement et que les conditions de transport sont conformes aux conditions précisées lors de la revue de contrat. Si l'échantillon

reçu ne satisfait pas les critères établis dans le contrat, il revient au laboratoire d'analyses d'analyser la situation conformément à ses dispositions de gestion des travaux non conformes.

Concernant les conditions de conservation des échantillons (lieu, température, durée), il est de la responsabilité du laboratoire réalisant les analyses de suivre les conditions préconisées par le fournisseur. Si aucune information n'est disponible, il doit alors réaliser des essais de conservation.

4.9. ASSURER LA QUALITE DES RESULTATS D'ESSAI

4.9.1. Contrôles qualité internes

Comme décrit dans la norme NF EN ISO 5667-23 et comme cela est exigé de façon générale dans le cadre de l'accréditation, l'application des méthodes d'échantillonnage et d'analyse devra s'accompagner de la mise en place de contrôles qualité comme par exemple :

- Des blancs « analyse »
- Des blancs « échantillonnage »
- Des réplicats de déploiements / préparation
- Des estimations de taux de recouvrement sur les échantillonneurs utilisés
- ...

La norme ISO 5667-14 [10] et la future norme AFNOR NF T90-524 [11] donnent également des informations sur les contrôles qualité relatifs à l'échantillonnage. Ces normes n'abordent pas l'échantillonnage passif mais certaines règles décrites s'y appliquent parfaitement.

Des tolérances sur ces contrôles devront être fixées par le laboratoire et/ou le préleveur pour confirmer la non-contamination des échantillons et le bon déroulement de la mesure.

Des blancs de lot doivent servir à vérifier la conformité des supports d'échantillonnage issus d'un même lot (les éléments à rechercher et présents dans le support doivent être à des niveaux inférieurs aux limites de quantification visées). Il est de la responsabilité de l'entrepreneur principal de s'assurer que le blanc du lot des supports utilisés a été réalisé, soit par ses soins, soit par le laboratoire réalisant les analyses (cas du LAB GTA 94).

Les instruments utilisés sur site pour la mesure des paramètres critiques doivent être gérés de façon à assurer la traçabilité des mesures effectuées par rapport au Système International d'unités (SI).

4.9.2. Contrôles qualité externes

Quelques intercomparaisons ont été organisées récemment sur les méthodes d'échantillonnage passif notamment par AQUAREF [12][13]. Si ces méthodes se développent, notamment dans le cadre de l'accréditation, l'organisation d'intercomparaisons régulières sera nécessaire. Ceci sera cependant fonction du nombre de laboratoires potentiellement concernés.

Il sera aussi nécessaire de réfléchir aux types d'intercomparaisons à organiser. Elles peuvent concerner

- uniquement la partie analytique : réception par le laboratoire d'un échantillonneur passif dopé et résultat rendu en quantité fixée sur l'échantillonneur
- l'ensemble de la chaîne : mise en place sur un seul site d'échantillonneurs passifs par plusieurs organismes réalisant également les analyses avec leur propre laboratoire
- uniquement la partie mise en place sur site : intervention de plusieurs équipes sur le terrain et analyse par un laboratoire unique.

Ces essais seront des outils indispensables à mettre en place pour assurer la qualité des résultats rendus comme cela est le cas pour les méthodes d'analyse chimique de façon générale. Dans le domaine de l'air, le LAB REF 22 [14] préconise une périodicité de 3 ans pour la participation à ces essais.

Des contrôles qualité externe de type « matériaux de référence (certifiés) » sont également envisageables et contribueront à la fiabilité des données. Des échantillonneurs passifs dopés pourront être utilisés pour cela. Des exemples de ce type existent dans le domaine de la qualité de l'air (ex : carbopack du LNE pour les composés BTEX).

De façon générale, il sera important de réfléchir à l'ensemble des éléments de contrôle qualité à exiger pour assurer la fiabilité des données d'échantillonnage passif. Ces éléments devront être intégrés si besoin dans les Guides Techniques d'Accréditation que ce soit pour l'échantillonnage ou pour l'analyse. Un travail sur ce point doit démarrer en 2015 dans le cadre de la programmation AQUAREF.

Concernant les incertitudes, le LAB GTA 94 précise que, conformément au document LAB REF 02, les laboratoires doivent a minima étudier le processus d'échantillonnage et d'analyse afin de mettre en évidence les facteurs qui influencent le résultat, permettant ainsi d'identifier les sources d'incertitudes, pour établir ensuite un plan d'action précisant les étapes mises en œuvre pour déterminer leurs incertitudes de mesure. Ils peuvent par ailleurs exploiter des données déjà acquises (provenant des comparaisons inter-laboratoires, des contrôles internes de qualité par exemple). Cette disposition s'applique parfaitement à l'échantillonnage passif sur eau.

Les laboratoires pourront assez facilement fournir, avec leurs procédures habituelles, des incertitudes sur les quantités de polluants fixées sur les échantillonneurs (résultat en ng/g de phase réceptrice par exemple). La difficulté viendra de la nécessité d'évaluer des incertitudes sur la mesure de la concentration moyenne dans le milieu estimée, prenant en compte les incertitudes sur les modèles d'étalonnage, les constantes et l'influence éventuelle des conditions du milieu sur ces constantes.

Traçabilité métrologique

Le domaine de l'air a souvent été pris en exemple dans ce rapport. Cependant une des différences avec l'échantillonnage passif de l'eau pourrait résider dans la notion de traçabilité métrologique dès lors que la comparaison se ferait avec les méthodes d'échantillonnage actif sur l'air. A l'inverse, les mêmes difficultés apparaissent entre les méthodes d'échantillonnage passif que ce soit dans l'air ou dans l'eau.

En effet les méthodes de surveillance d'air par échantillonnage actif sont souvent basées sur l'établissement d'un débit d'air à travers un échantillonneur. Les données de débit, de volume

sont mesurables dans des conditions maîtrisées. Le résultat final tenant compte de ces données et de la quantité fixée sur le support reste traçable d'un point de vue métrologique. La situation est a priori différente pour l'échantillonnage passif car les modèles d'étalonnage peuvent être plus complexes. Il sera utile d'étudier si des méthodes « passives » sont également accréditées dans le domaine de l'air afin d'étudier la façon dont la notion de raccordement métrologique est abordée.

4.10. RAPPORT SUR LES RESULTATS

Dans un futur programme d'accréditation, il sera nécessaire de détailler les éléments de traçabilité documentaire et métrologique à inclure dans les rapports d'essai afin que les résultats soient correctement interprétables par le client.

Un des points importants à préciser concernant le rapport final concerne la responsabilité de la restitution au client du résultat en concentration moyenne dans le milieu, prenant en compte d'un côté le strict résultat analytique (en quantité fixée sur l'échantillonneur) et de l'autre côté les équations de calibration de l'outil (utilisant notamment la donnée relative à la période d'exposition). Dans la logique de l'accréditation, c'est l'entrepreneur principal qui devrait être en charge de la restitution du résultat en concentration intégrée dans le milieu. Ce point devra être précisément traité dans un programme d'accréditation. Il entraînera également certaines conséquences en termes de rédaction des portées d'accréditation pour les prélèvements et pour l'analyse (faire apparaître, non seulement les notions de prélèvement, d'analyse sur l'échantillonneur mais aussi de calcul du résultat en concentration moyenne dans le milieu).

Le LAB GTA 94 rappelle que l'entrepreneur principal est responsable envers le client de la validation du rapport final. Il ne pourra rapporter le résultat final sous couvert de son accréditation que si les deux parties ont produit leurs résultats sous accréditation. Si le prélèvement n'est pas réalisé sous accréditation et que l'analyse est réalisée sous accréditation alors seuls les résultats de l'analyse (en quantité sur l'échantillonneur) seraient couverts par l'accréditation et non le résultat final (en concentration dans l'air).

Ce point devra être discuté pour vérifier s'il s'applique à l'échantillonnage passif dans l'eau. Dans la logique de l'accréditation actuelle, cela semble nécessaire. En effet les laboratoires rendent actuellement un résultat accrédité mais uniquement sur l'échantillon tel que reçu au laboratoire. Pour les échantillonneurs passifs, il serait logique de ne rendre alors un résultat qu'en quantité sur l'échantillonneur si la prestation liée à la mise en place sur le terrain n'est pas accréditée. Dès lors que la prestation globale serait accréditée (prélèvement et analyse), alors le résultat exprimé en concentration dans le milieu pourrait être rendu sous accréditation.

Le rapport sur les résultats devra également inclure les métadonnées indispensables à l'interprétation correcte. Ces métadonnées seront plus nombreuses que pour un échantillonnage ponctuel classique. Elles incluent notamment les durées d'exposition, les données d'étalonnage utilisées, les éventuelles conditions du milieu impactant le résultat final,... Ces métadonnées devraient être précisées dans un programme d'accréditation et/ou dans des normes concernant les mesures par échantillonnage passif.

5. Synthèse et conclusion

Ce rapport a pour objectif d'étudier dans quelle mesure et sous quelles conditions un programme d'accréditation relatif aux méthodes d'échantillonnage passif dans le domaine de l'eau est envisageable.

Un bilan au niveau européen et international a montré que quelques exemples d'accréditation sur ces méthodes existent notamment avec un exemple très précis en République Tchèque, pays en pointe sur le développement de ces outils. Il est à noter également que plusieurs laboratoires « prestataires » offrent maintenant dans leur catalogue des possibilités d'analyses d'eau par échantillonnage passif.

L'accréditation pour l'échantillonnage passif des eaux se rapproche sur beaucoup de points de l'accréditation des méthodes d'évaluation de la qualité de l'air. Il semble donc que les documents de référence de ce domaine (normes, référentiels COFRAC de type Guides Techniques d'Accréditation, l'expression des portées, ...) soient de très bons exemples pour bâtir un programme d'accréditation sur l'échantillonnage passif des eaux.

Le rapport fait les propositions préliminaires suivantes qui pourront être discutées avec le COFRAC dans les réunions qui devraient avoir lieu en 2014 et 2015 dans le cadre de la révision de l'agrément des laboratoires pour le ministère de l'environnement.

- Formalisation des exigences spécifiques relatives à l'échantillonnage passif dans les Guides Techniques d'Accréditation GTA relatifs à l'échantillonnage (LAB GTA 29) et à l'analyse (en cours de parution) ou construction d'un LAB GTA spécifique.
- Expression de portées d'accréditation sur la même base que l'expression des portées d'accréditation du domaine de l'air (exemple ci-dessous)

Echantillonnage

| Objet | Caractéristique mesurée ou recherchée | Principe de la méthode | Référence de la méthode |
|-----------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Eau douce | Mercuré | Echantillonnage passif par DGT | MO xxx |
| Eau douce | Atrazine | Echantillonnage passif par POCIS | MO yyy |

Analyse

| Objet | Caractéristique mesurée ou recherchée | Principe de la méthode | Référence de la méthode |
|-----------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| Eau douce | Cadmium | Elution de la résine DGT - ICPMS | MO aaa |
| Eau douce | Atrazine | Extraction de phase POCIS- LC MSMS | MO bbb |

- Définition d'un « entrepreneur principal » de la prestation avec une préférence pour l'organisme préleveur sur le même modèle que les mesures dans l'air.
- Définition de l'organisme en charge du calcul de la concentration moyenne dans le milieu à partir des résultats d'analyse sur l'échantillonneur passif et des équations de calibration des outils.

- Définition (si besoin) de l'organisme en charge de la fourniture des échantillonneurs (sur le modèle de l'air, la préférence irait au laboratoire sur ce point).
- Définition des données environnementales, mesures physico chimique à acquérir sur le terrain en même temps que les mesures d'échantillonnage passif (cf NF EN ISO 5667-23)
- Mise en place de formations, guides techniques spécifiques à l'échantillonnage passif afin d'assurer la compétence des préleveurs et laboratoires. La compétence peut cependant être assurée par compagnonnage interne dans le cadre du processus d'accréditation.
- Besoin d'un document normatif décrivant les exigences en matière d'étalonnage des outils d'échantillonnage passif : étalonnage à effectuer pour chaque molécule par les fournisseurs d'échantillonneur sur les bases de ce document, à extraire de la littérature si les données sont conformes au document ou bien encore à réaliser par le laboratoire.
- Méthode de référence pour l'accréditation échantillonnage :
 - norme NF EN ISO 5667-23 précisée par des modes opératoires internes
- Méthode d'essai pour les analyses
 - méthodes internes proches des méthodes d'analyse sur eau ou solides (ex sédiments) excepté les étapes d'extraction des échantillonneurs.
- Préciser les exigences en matière de validation d'une méthode d'échantillonnage passif (et notamment les spécificités par rapport aux dossiers de validation actuels sur les méthodes d'analyse d'eau).
- Préciser les exigences en matière de contrôles qualité internes (blancs, répliqués, ...)
- Favoriser la mise en place d'outils de démonstration de la qualité: 'essais d'intercomparaison sur l'échantillonnage passif dont le champ sera à définir très précisément et MR(C) pour validation des méthodes d'analyse en laboratoire
- Définir une politique concernant les rapports d'essai et notamment le caractère accrédité ou pas du résultat en fonction de l'accréditation du prélèvement et/ou de l'analyse.

Compte tenu des nombreuses ressemblances entre les domaines de l'air et de l'eau sur cette thématique, des échanges entre AQUAREF et le LCSQA (Laboratoire de Contrôle et de Surveillance de la Qualité de l'Air) semblent également nécessaires.

Enfin, pour assurer un bon fonctionnement du système d'accréditation il sera nécessaire de développer les compétences sur la mesure par échantillonnage passif des évaluateurs techniques réalisant des audits pour le COFRAC.

6. Bibliographie

- [1] Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE.
- [2] Directive 2009/90/CE : directive établissant, suivant la Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des masses d'eau.
- [3] Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement
- [4] NF EN ISO/IEC 17025:2005 - Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais
- [5] NF EN ISO Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 23: Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface
- [6] COFRAC LAB GTA 94 Guide Technique d'Accréditation – Essais d'évaluation de la qualité de l'air des lieux de travail
- [7] COFRAC LAB GTA 29 : Guide Technique d'Accréditation -Echantillonnages d'eau et essais physico-chimiques des eaux sur site
- [8] COFRAC LAB GTA 30 : Exigences spécifiques pour l'accréditation des organismes procédant aux mesures de surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les établissements recevant du public
- [9] COFRAC REF 8 : Expression et évaluation des portées d'accréditation
- [10] ISO 5667-14:1998 - Qualité de l'eau -- Échantillonnage -- Partie 14: Lignes directrices pour le contrôle de la qualité dans l'échantillonnage et la manutention des eaux environnementales
- [11] AFNOR PR FDT 90-524- Contrôle qualité - Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux
- [12] C. Miège, N. Mazzella, M. Coquery (2012) – Note d'avancement sur les essais interlaboratoires NORMAN et IPSIC – Application pour l'échantillonnage passif de substances émergentes et prioritaires – Rapport AQUAREF 2012 – 32 p.
- [13] C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C. Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan (2012). Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs - Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides.
- [14] COFRAC LAB REF 22 : Exigences spécifiques – Qualité de l'air – Emissions de sources fixes

Autres sites ou documents consultés

- www.cofrac.fr
- www.ukas.com/
- UKAS LAB 37 « accreditation requirements for sampling and testing in accordance with the Drinking Water Testing Specification (DTWS) ».
- <http://www.dakks.de/>
- <http://www.akkreditert.no/>
- <https://www.ilac.org/>
- <http://www.nelac-institute.org/>
- FSMO volume 1 - 2007 FIELD SAMPLING AND MEASUREMENT ORGANIZATION SECTOR
- <http://www.rva.nl/home/>
- « Guidelines for the use of the Semipermeable Membrane Device (SPMD) and the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) in Environmental Monitoring Studies » - USGS

7. Annexe 1

Exemples d'offres analytiques de laboratoires prestataires

The Passive Sampling specialists



The National Laboratory Service (NLS) offers a routine Passive Sampling service to support the monitoring and analysis of most aqueous environments. As leaders in this field, the NLS can deliver more accurate results at a lower cost than traditional, intensive "spot sampling"

Why Passive Sampling

Traditionally 'grab sampling' methods are used to monitor for Hydrophobic chemicals and other pollutants in water. However, the reliability of this method is questionable as there is a chance that pollutants can be missed because a sample was taken at the wrong time; the 'spot check' approach is only able to capture any pollutants present in the column of water, the moment the sample is taken.

Passive Sampling delivers the following benefits:

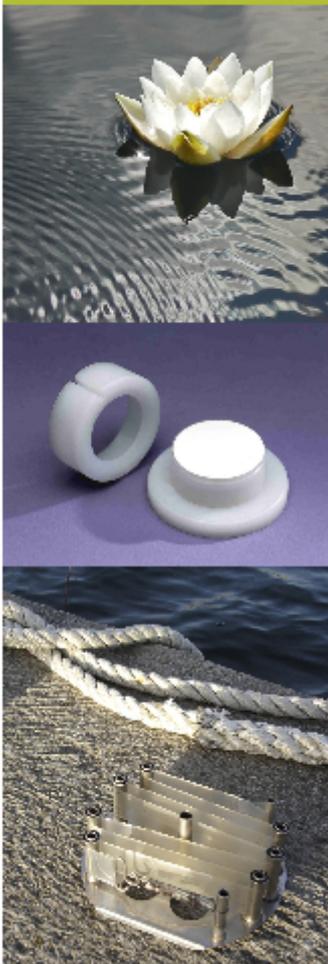
- Can be deployed in **almost all aqueous environmental conditions**, regardless of water quality e.g. surface waters and effluents
- Estimated to **cut the cost of routine water sampling** by up to 30% - traditional intensive sampling to obtain a more accurate result can be very labour intensive as the same spot needs to be revisited time and time again
- **Selectively samples residues** from the dissolved (readily bioavailable) phase
- **Allows for the concentration of trace**, yet toxicologically relevant, contaminant mixtures over extended periods of time
- Concentrates trace levels of chemicals resulting in **much lower detection limits and is therefore able to meet the higher monitoring demands** of the new **Water Framework Directive**
- **Provides time-weighted average concentrations** and gives realistic chemical loading levels on rivers from various sources
- **Can detect episodic changes in environmental contaminant concentrations**, which are often missed with conventional grab samples

Contact the NLS on **0113 231 2177** or www.natlabs.co.uk



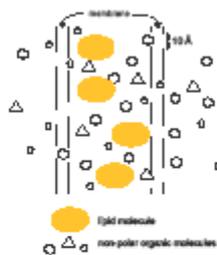
Passive sampling

Passive sampling offers several advantages over conventional sampling. The sampler is in place for a longer period of time (often days or weeks), accumulating the analytes. The result is an average of the concentration during this time, which eliminates the risk of non-detection of, e.g., occasional peaks in emitted pollutants. ALS Scandinavia offers passive samplers for non-polar organic compounds (e.g., PAH, PCB, dioxins), polar organic compounds (e.g., water soluble pesticides), metals and anions.



PS Organic

PS Organic is our passive sampling method for non-polar organic compounds, such as PAH, PCB and dioxins. The sampler consists of a stainless steel canister that holds one or two membranes, mounted in so-called spiders. Canisters and spiders can be hired or purchased. Alternatively, a smaller and simpler disposable sampler, which holds one or two shorter membranes can be used. The membrane contains a lipid which easily dissolves hydrophobic substances. The length of the sampling period is variable, but is often about one month. During this time, organic pollutants in dissolved or gas phase diffuse through the membrane and accumulate in the lipid. This uptake mimics the accumulation of organic pollutants in, for example, fish. The organic compounds are then extracted from the membrane for subsequent chemical analysis by conventional methods. From the analytical result, the concentrations in the ambient water can be calculated.



Principle of PS Organic. Contaminant molecules smaller than 10 Å can pass through the pores and dissolve in the lipid. The lipid molecules, on the other hand, are too large to pass through the membrane.

Concentrations of lipid-soluble substances in water are often so low that direct chemical analysis is difficult, but the passive sampler provides substantial pre-concentration and thus enables more reliable analyses. Due to the large capacity of the lipid, a relatively long time (often >1 month) will elapse before the sampler is saturated, i.e., before a state of equilibrium has been attained between sampler and water. This means that even polluted waters can be sampled using PS Organic.

PS Polar

PS Polar is our sampling method for polar organic compounds in water. Many hydrophilic pesticides and drug substances, among others, belong to this category. The sampler consists of a solid sorbent (a powder) enclosed between two membrane layers that are mounted in a pair of stainless steel washers. Up to three PS Polar samplers can be mounted in one steel canister (the same type of canister as for PS Organic), that can be hired or purchased from ALS Scandinavia. Polar compounds diffuse through the membranes and are accumulated by the sorbent. Following extraction, the analysis is carried out by standard methods, and the concentrations in the sampled water can be calculated.

For information about analyses for pharmaceutical substances or for pesticide analyte ranges other than listed below, please contact the laboratory.

www.alsglobal.se

SAMPLING EQUIPMENT (PS ORGANIC AND PS POLAR)

| | |
|---------------------------------------------------------|---------------------------|
| PS Organic standard sampling kit ¹ | SEK 1479/month |
| PS Organic disposable sampling kit ² | SEK 710 |
| PS Polar sampling kit | SEK 1800/month |
| PS Organic standard size membrane ³ | SEK 650 |
| PS Organic membrane for disposable sampler ⁴ | SEK 280 |
| PS Polar | SEK 900 |
| Canister for PS Organic/PS Polar ⁵ | SEK 2000 or SEK 700/month |
| Spider carrier for PS Organic | SEK 600 or SEK 200/month |
| Holder for PS Polar | SEK 400 or SEK 150/month |
| Disposable sampling device for PS Organic | SEK 150 |

¹ includes one standard size membrane and one month's hire of canister+spider
² includes 2 short membranes in a disposable sampling device
³ 91.4 cm
⁴ 15.5 cm
⁵ holds 1-2 spider carriers or one holder for PS Polar



PSO-1 PAH with PS Organic

| | |
|----------------|------------------------|
| naphthalene | benzo(a)anthracene |
| acenaphthylene | chrysene |
| acenaphthene | benzo(b)fluoranthene |
| fluorene | benzo(k)fluoranthene |
| phenanthrene | benzo(a)pyrene |
| anthracene | dibenzo(ah)anthracene |
| fluoranthene | benzo(ghi)perylene |
| pyrene | indeno(1,2,3-cd)pyrene |

Limits of quantification depend on sampling time.
 Method: GC-MS. Price: SEK 1250.

PSO-2 PCB with PS Organic

| | | | |
|--------|---------|---------|--------------|
| PCB 28 | PCB 101 | PCB 138 | PCB 153 |
| PCB 52 | PCB 118 | PCB 180 | Sum of 7 PCB |

Limits of quantification depend on sampling time.
 Method: GC-MS/MS. Price: SEK 1500.

PSO-3 Chlorinated pesticides with PS Organic

| | | |
|-----------------|----------|----------|
| o-HCH | HCB | p,p'-DDD |
| β-HCH | o,p'-DDT | o,p'-DDE |
| lindane (γ-HCH) | p,p'-DDT | p,p'-DDE |
| δ-HCH | o,p'-DDD | |

Limits of quantification depend on sampling time.
 Method: GC-MS/MS. Price: SEK 1950.

PSO-4 Dioxins and furans with PS Organic

| | |
|-------------------------|------------------------|
| 2,3,7,8-tetraCDD | 2,3,7,8-tetraCDF |
| 1,2,3,7,8-pentaCDD | 1,2,3,7,8-pentaCDF |
| 1,2,3,4,7,8-hexaCDD | 2,3,4,7,8-pentaCDF |
| 1,2,3,6,7,8-hexaCDD | 1,2,3,4,7,8-hexaCDF |
| 1,2,3,7,8,9-hexaCDD | 1,2,3,6,7,8-hexaCDF |
| 1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD | 1,2,3,7,8,9-hexaCDF |
| octachlorodibenzodioxin | 2,3,4,6,7,8-hexaCDF |
| TCDD | 1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF |
| PeCDD | 1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF |
| HxCDD | octachlorodibenzofuran |
| HpCDD | TCDF |
| | PeCDF |
| | HxCDF |
| | HpCDF |

Limits of quantification depend on sampling time.
 Method: HR-GC-MS. Price: SEK 7900.

PSO-5 Brominated flame retardants with PS Organic

| | |
|--------|---------|
| BDE 28 | BDE 153 |
| BDE 47 | BDE 154 |
| BDE 99 | BDE 183 |

Limits of quantification depend on sampling time.
 Method: GC-MS/MS. Price: SEK 5500.

Other analyses for PS Organic

| | |
|---------------------------------------------------|----------|
| PSO-7 Aromates* | SEK 1000 |
| PSO-8 Aliphatics* | SEK 1000 |
| PSO-9 Pentachlorophenol** | SEK 1600 |
| PSO-10 Chlorobenzenes** | SEK 1800 |
| PSO-11 Tributyltin (TBT)** | SEK 3500 |
| PSO-12 Nonylphenol + octylphenol** | SEK 1600 |
| PSO-12b Nonylphenol + octylphenol + ethoxylates** | SEK 2100 |

* semi-quantitative analysis, no ambient concentrations reported
 ** concentrations based on estimated uptake data

PSP-1 Polar pesticides with PS Polar

| | |
|-----------------|-------------|
| alachlor | isoproturon |
| atrazine | diuron |
| chlorfenvinphos | simazine |

Limits of quantification depend on sampling time.
 Method: GC-MS, HPLC-DAD. Price: SEK 2500.

PSP-2 PFOS with PS Polar

| | |
|----------|-------|
| PFHxS | PFNA |
| FOSA | PFOS |
| N-MeFOSA | FHUEA |
| PFQA | |

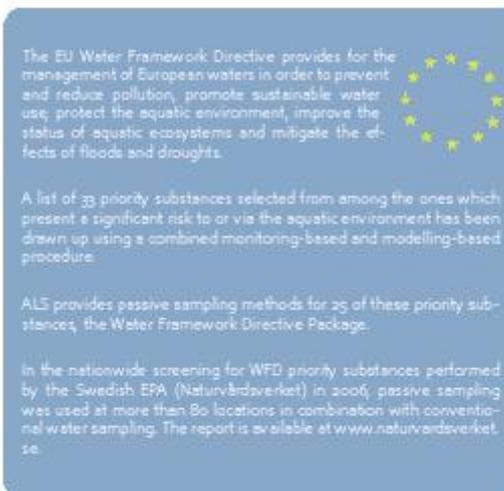
Semi-quantitative analysis, no ambient concentrations reported.
 Method: LC-MS-MS. Price: SEK 6500.

Water Framework Directive analyses

We can analyse the following of the 33 prioritized compounds of the Water Framework Directive:

| | |
|--------------------------------|--------------------|
| Sampled with PS Organic | |
| anthracene | octylphenol |
| chlorpyrifos | PAH |
| endosulfan | PBDE |
| fluoranthene | pentachlorobenzene |
| hexachlorobenzene | pentachlorophenol |
| hexachlorocyclohexane | TBT |
| naphthalene | trifluralin |
| nonylphenol | trichlorobenzene |
| Sampled with PS Polar | |
| alachlor | isoproturon |
| atrazine | chlorfenvinphos |
| diuron | simazine |
| Sampled with PS Metal | |
| Cd | Pb |
| Sampled with PS VOC | |
| benzene | dichloromethane |
| 1,2-dichloroethane | trichloromethane |

Please contact the laboratory for information about prices or if you are interested in other supplementary analyses.

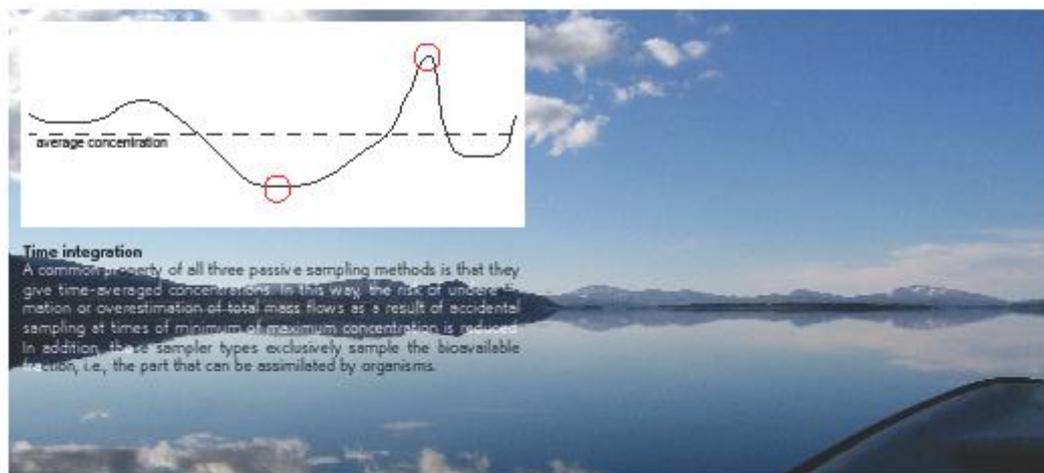


The EU Water Framework Directive provides for the management of European waters in order to prevent and reduce pollution, promote sustainable water use, protect the aquatic environment, improve the status of aquatic ecosystems and mitigate the effects of floods and droughts.

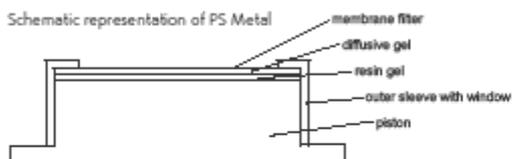
A list of 33 priority substances selected from among the ones which present a significant risk to or via the aquatic environment has been drawn up using a combined monitoring-based and modelling-based procedure.

ALS provides passive sampling methods for 25 of these priority substances, the Water Framework Directive Package.

In the nationwide screening for WFD priority substances performed by the Swedish EPA (Naturvårdsverket) in 2006, passive sampling was used at more than 80 locations in combination with conventional water sampling. The report is available at www.naturvardsverket.se.



Time integration
 A common property of all three passive sampling methods is that they give time-averaged concentrations. In this way, the risk of underestimation or overestimation of total mass flows as a result of accidental sampling at times of minimum or maximum concentration is reduced. In addition, these sampler types exclusively sample the bioavailable fraction, i.e., the part that can be assimilated by organisms.



PS Metal

PS Metal is used to sample metals in situ in water, soil and sediment. The simple plastic sampler contains a filter, a hydrogel, and an ion exchange resin. Metal ions or anions in the water diffuse through the filter and the gel, and finally accumulate in the ion exchange resin. The longer the sampling time, the larger amount of ions accumulated. In uncontaminated water, the equipment can be left in place for several months. The ions are then eluted from the resin with acid, and can be determined by ICP-AES or ICP-MS. If the water temperature is known, the concentration of each metal in the water can easily be calculated.

For sampling of metal cations, a Chelex resin is used, while for anions, the accumulating phase consists of ferrihydrite.

The sampler for sediment is in the shape of a flat stick that is pushed into the sediment. The final result is a concentration profile with high spatial resolution.

Metal toxicity is strongly influenced by the complexation reactions that take place in natural aquatic systems. In many cases, the concentration of trace metal that is available for aquatic organisms differs from both total concentration and from the concentration of dissolved metal. In sampling with PS Metal, particle-bound and strongly complexed metal will be excluded in a manner which corresponds to their non-availability for biota. Consequently, PS Metal is not directly comparable to either total or dissolved concentrations in an ordinary water sample. Quantitative results can be calculated for all elements that are included in our PS Metal analytical packages.

PS VOC

Our passive sampler for VOC can be used for several types of water, although it is primarily designed for monitoring of groundwater wells. This method is not integrative, like the other methods mentioned here, but samples at equilibrium. After a sampling period of approximately two weeks, subsamples are taken directly into vials, which are analyzed for, e.g., BTEX or chlorinated aliphatics, using standard methods.

Read more about PS VOC at www.alsglobal.se.

PSM-1 Metals with PS Metal

| | | |
|----|----|----|
| Al | Cu | Pb |
| Cd | Fe | Zn |
| Co | Mn | U |
| Cr | Ni | |

Limits of quantification depend on sampling time.
Price: SEK 1500 inclusive of sampler.

PSM-2 Metals (extended) with PS Metal

| | | |
|----|----|----|
| Al | Eu | Pb |
| Ag | Fe | Pr |
| Ca | Gd | Sm |
| Cd | Ho | Sr |
| Ce | La | Tb |
| Co | Lu | Tm |
| Cr | Mg | U |
| Cu | Mn | Yb |
| Dy | Nd | Zn |
| Er | Ni | |

Limits of quantification depend on sampling time.
Price: SEK 2000 inclusive of sampler.

PSM-3 Anions with PS Metal

| | | |
|-----|-----------|-----|
| As | phosphate | Mo* |
| Sb* | V | |

Limits of quantification depend on sampling time.
Price: SEK 1200 inclusive of sampler.
Supplementary analysis: W. Price: SEK 240.
* Sampling for Mo and Sb is not suitable at pH higher than or equal to 8, due to a limited uptake.



Contact information

ALS Scandinavia AB
Box 511, SE-183 25 Tåby, Sweden
Phone: +46 8 5277 5200 Fax: +46 8 768 34 23

Contacts, passive sampling

Elsa Peinerud (elsa.peinerud@alsglobal.com)
Ingaliill Rosén (ingaliill.rosen@alsglobal.com)



RIGHT SOLUTION RIGHT PARTNER

www.alsglobal.se



Centre scientifique et technique
Direction des Laboratoires
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr