

# LES BLANCS ANALYTIQUES : DEFINITION ET RECOMMANDATIONS QUANT A LEUR UTILISATION

**B. LALERE, V. LE DIOURON, E. ALASONATI et S. LARDY-  
FONTAN**

**Avec la participation de H. BIAUDET et J.-P. GHESTEM**

Juin 2018

Document final

En partenariat avec



Avec le soutien de :  
**AGENCE FRANÇAISE  
POUR LA BIODIVERSITÉ**  
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT





## Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2017, au titre de l'action «E1j : Proposer des recommandations sur la problématique des blancs : de la définition à l'utilisation» du thème E «Garantir la qualité des données bancarisées».

### Auteurs :

Béatrice LALERE  
LNE  
[beatrice.lalere@lne.fr](mailto:beatrice.lalere@lne.fr)

Véronique LE DIOURON  
LNE  
[Veronique.lediouron@lne.fr](mailto:Veronique.lediouron@lne.fr)

Enrica ALASONATI  
LNE  
[Enrica.alasonati@lne.fr](mailto:Enrica.alasonati@lne.fr)

Sophie LARDY-FONTAN  
LNE  
[Sophie.lardy-fontan@lne.fr](mailto:Sophie.lardy-fontan@lne.fr)

Hugues BIAUDET  
INERIS  
[Hugues.biaudet@ineris.fr](mailto:Hugues.biaudet@ineris.fr)

Jean-Philippe GHESTEM  
BRGM  
[jp.ghestim@brgm.fr](mailto:jp.ghestim@brgm.fr)

### Approbateur :

Sophie Vaslin-Reimann  
LNE  
[Sophie.vaslin-reimann@lne.fr](mailto:Sophie.vaslin-reimann@lne.fr)

---

### Vérification du document :

Emmanuel Ponzevera  
IFREMER  
[eponzevera@ifremer.fr](mailto:eponzevera@ifremer.fr)

Aymeric Dabrin  
Irstea  
[Aymeric.Dabrin@irstea.fr](mailto:Aymeric.Dabrin@irstea.fr)

### Les correspondants

AFB : Gaëlle Deronzier, [gaelle.deronzier@afbiodiversite.fr](mailto:gaelle.deronzier@afbiodiversite.fr)

Nicolas Gaury, [nicolas.gaury@afbiodiversite.fr](mailto:nicolas.gaury@afbiodiversite.fr)

LNE: Sophie Vaslin-Reimann, [sophie.vaslin-reimann@lne.fr](mailto:sophie.vaslin-reimann@lne.fr)

Référence du document : Béatrice Lalère - Les blancs analytiques : définition et recommandations quant à leur utilisation - Rapport Aquaref 2017, 18 p.

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

SOMMAIRE

---

|                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. CONTEXTE ET OBJECTIFS DU TRAVAIL .....</b>                                             | <b>7</b>  |
| <b>2. DEFINITION DU BLANC.....</b>                                                           | <b>8</b>  |
| 2.1 Etude documentaire .....                                                                 | 8         |
| Qualité de l'air des lieux de travail : .....                                                | 8         |
| Qualité du sol : .....                                                                       | 8         |
| Qualité de l'eau : .....                                                                     | 9         |
| AQUAREF :.....                                                                               | 9         |
| 2.2 Proposition de définition .....                                                          | 10        |
| <b>3. NORMALISATION ET RECOMMANDATIONS.....</b>                                              | <b>10</b> |
| <b>4. METHODE D'ANALYSE .....</b>                                                            | <b>11</b> |
| <b>5. DEVELOPPEMENT, CARACTERISATION ET VALIDATION DE LA METHODE<br/>    D'ANALYSE .....</b> | <b>12</b> |
| <b>6. ANALYSES EN ROUTINE .....</b>                                                          | <b>12</b> |
| 6.1 Blancs avec carte de contrôle .....                                                      | 13        |
| 6.2 Blancs en l'absence de carte de contrôle/ Blanc exceptionnel .....                       | 14        |
| <b>7. PERSPECTIVES .....</b>                                                                 | <b>16</b> |
| <b>8. BIBLIOGRAPHIE .....</b>                                                                | <b>17</b> |

**RECOMMANDATIONS SUR LA PROBLEMATIQUE DES BLANCS : DE LA DEFINITION A L'UTILISATION**  
B. LALERE, V. LE DIOURON, E. ALASONATI, S. LARDY-FONTAN, H. BIAUDET et J.-P. GHESTEM

**RESUME**

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

Une définition générique a été proposée :

« Le blanc est un contrôle qualité réalisé régulièrement dont l'objectif est d'évaluer une éventuelle contamination de la chaîne de mesure pour un paramètre donné, et qui, le cas échéant peut être intégré dans le calcul du résultat final de ce paramètre.

C'est le résultat d'une analyse réalisée sur un échantillon représentatif ne contenant pas l'analyte d'intérêt, en mettant en œuvre le processus d'analyse dans sa globalité (mêmes réactifs, mêmes quantités de produit et mêmes équipements de préparation et d'analyse que pour les échantillons). Un blanc doit être associé à une ou plusieurs séries d'échantillons en fonction de la maîtrise du laboratoire pour le paramètre considéré.»

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

En conséquence, il est apparu nécessaire de proposer une harmonisation des pratiques en fournissant des lignes directrices et des recommandations pour l'utilisation de ces blancs. Celles-ci ont permis de proposer deux catégories de blancs : ceux qui sont quantifiés et font l'objet de suivi par une carte de contrôle, et les blancs dits exceptionnels (blanc quantifié alors qu'il devrait être non quantifié). Selon la valeur du blanc et l'incertitude de l'analyse, différentes solutions ont été proposées.

**Mots clés (thématique et géographique) :**

Qualité des données ; « blanc » analytique ; fiabilité des données ; limites de quantification ; Incertitudes, contrôles qualité

*RECOMMANDATIONS FOR BLANK ISSUES: FROM THE DEFINITION TO THE USE*

B. LALERE, V. LE DIOURON, E. ALASONATI et, S. LARDY-FONTAN , H. BIAUDET et J.-P. GHESTEM

**ABSTRACTS**

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

A generic definition has been proposed: "The blank is a quality control carried out regularly whose objective is to estimate a possible contamination of the measurement for a given parameter, and which, if necessary can be integrated in the calculation of the final result of this parameter.

It is the result of an analysis carried out on a representative sample not containing the analyte of interest, by implementing the analysis process in its entirety (same reagents, same quantities of product and same equipment of preparation and analysis only for samples). A blank must be associated with one or more sets of samples depending on the laboratory's proficiency for that parameter.

The procedures for the determination of analytical "blanks" as well as for the "correction" process of analytical measurements are usually not described or absent from the body text of standards (analytical methods). Additionally, when laboratories internal procedures mention a methodology, a wide diversity of practices is notable. Consequently, it becomes necessary to propose to harmonize practices by providing guidelines and recommendations for the use of these blanks. These allowed to propose two categories of blanks: those who are quantified and are followed-up by a control chart, and the exceptional ones (blank quantified while it should be unquantified). According to the value of the blank and the uncertainty of the analysis, various solutions are proposed.

**Key words** (thematic and geographical area):

Quality of measurements; analytical "blanks"; reliability of measurements; limit of quantification; uncertainties; quality control

## 1. CONTEXTE ET OBJECTIFS DU TRAVAIL

La qualité et la comparabilité des données produites reposent sur la maîtrise d'un certain nombre de paramètres parmi lesquels le maintien de l'intégrité d'un échantillon depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse finale, ainsi que les contrôles qualité. L'intégrité de l'échantillon repose entre autres sur la garantie de l'absence de contamination croisée au cours des processus de traitement de l'échantillon depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse finale. Le laboratoire doit disposer d'une procédure de maîtrise de la qualité des résultats pour surveiller régulièrement la validité des résultats d'essais réalisés conformément aux exigences de la norme NF EN ISO/CEI 17025 et celles du document LAB REF 02. Et il doit prévoir des contrôles qualité internes adaptés à l'échantillonnage et aux essais sur site (absence de contamination de la chaîne d'échantillonnage, témoin à blanc sur site, vérifications des performances (début et/ou fin de campagne), vérifications périodiques des instruments de mesure, ...).

La problématique du contrôle des "blancs" dont on sait qu'ils peuvent représenter un élément de poids dans le processus de validation d'une méthode et la qualité des données de mesure, notamment dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), est cruciale. Il serait restrictif de ne considérer que les enjeux liés à la fiabilité des mesures liées au programme de surveillance pour l'attribution de l'état chimique et/ou écologique. En effet, sur une base scientifique objective, les enjeux liés à la mise en œuvre des programmes de contrôle opérationnel et d'enquête ne doivent pas être oubliés, de même que les études prospectives (CAMPEX 2012, actions RSP EMNAT 2018, Watch List). Là encore, la preuve de la qualité de la donnée de mesure est déterminante à sa pertinence.

Comme cela a pu être mis en évidence par certains auteurs (Lepom et al., 2009) et certaines équipes de recherche universitaires (Capdeville et al., 2012), la maîtrise des blancs peut-être un facteur limitant important de la qualité et de la fiabilité des données de mesures environnementales (Hanke et al., 2007 ; Houeix et Lepot, 2010 ; Lepot et Strub, 2009 ; Stottmeister et al., 2009 ; Botta et al., 2014).

Il apparaît nécessaire de préciser, ici, que ce sont les contraintes liées à l'analyse d'(ultra-) traces de contaminants, pour certains ubiquistes de l'environnement, qui impliquent des enjeux aussi critiques du contrôle et de la maîtrise des blancs.

Depuis plusieurs années, AQUAREF a engagé un programme d'actions techniques sur cette problématique aussi bien au niveau de l'échantillonnage que de l'analyse. En outre, AQUAREF a émis un certain nombre de recommandations dans ses guides (<http://www.aquaref.fr/guide-recommandations-techniques-aquaref>) dont une partie a été reprise dans le «Guide pour la demande de prestation de prélèvements et d'analyse chimique dans le cadre de la surveillance DCE. Cours d'eau, plans d'eau et eaux souterraines.»

Des problèmes de compréhension et d'harmonisation des blancs dans le processus de mesure, ont été mis en évidence :

- définition (au sein des différents référentiels normatifs, la notion de blanc n'a pas la même signification),
- mise en œuvre et contrôle au sein des laboratoires
- utilisation des blancs pour corriger les résultats de mesure
- prise en compte dans l'estimation des performances des méthodes, notamment les limites de quantification et l'estimation des incertitudes de mesure.

Ce travail ne concerne que les blancs analytiques c'est-à-dire les blancs réalisés au sein des laboratoires d'analyse et ne traite donc pas de la problématique des blancs de terrain. L'objectif de ce travail consiste à proposer des lignes directrices et des recommandations pour l'utilisation de ces blancs.

Dans un premier temps, ce document aborde la problématique de l'enjeu de la définition du blanc et propose une définition. Dans un second temps, le document aborde la problématique de l'enjeu de la prise en compte des blancs et propose des recommandations. Enfin, certaines perspectives sont dressées.

## **2. DEFINITION DU BLANC**

### **2.1 ETUDE DOCUMENTAIRE**

Dans la littérature et dans les normes, et ce dans des domaines d'application variés, il existe de nombreux types de blancs et de définitions. De manière non exhaustive, certaines d'entre elles sont listées dans le paragraphe suivant.

#### **Qualité de l'air des lieux de travail :**

- **Blanc de laboratoire** : support de prélèvement vierge, pris dans le même lot que ceux utilisés pour le prélèvement, mais ne quittant pas le laboratoire (NF ISO 30011:2010, § 3.2.8)
- **Blanc de réactifs** : tous les réactifs utilisés pendant la mise en solution de l'échantillon, en quantités équivalentes à celles utilisées pour la préparation du blanc de laboratoire, du témoin et des solutions d'échantillon (NF ISO 21438-1:2008, § 3.4.8)
- **Blanc de laboratoire** : filtre vierge, pris dans le lot de filtres utilisés pour l'échantillonnage, mais ne quittant pas le laboratoire (NF ISO 21438-2:2010, § 3.4.6)
- **Solution de blanc** : solution préparée à partir d'un blanc de réactifs, d'un blanc de laboratoire ou d'un blanc de terrain en utilisant la même méthode que pour la mise en solution de l'échantillon (NF ISO 17091:2013, § 3.4.2)
- **Blanc de laboratoire** : filtre vierge, pris dans le même lot que les filtres utilisés pour le prélèvement, mais ne quittant pas le laboratoire (NF ISO 17091:2013, § 3.4.6)
- **Solution de blanc** : solution préparée à partir d'un blanc de réactifs, d'un blanc de laboratoire ou d'un blanc de terrain en utilisant la même méthode que pour la mise en solution de l'échantillon (NF ISO 30011:2010, § 3.2.2)
- **Blanc de réactif** : tous les réactifs utilisés pendant la mise en solution de l'échantillon, en quantités équivalentes à celles utilisées pour la préparation des solutions de blanc et des solutions d'échantillon (NF ISO 30011:2010, § 3.2.12)
- **Blanc de réactifs** : témoin négatif obtenu après avoir effectué toutes les étapes requises d'un mode opératoire d'extraction ne comprenant toutefois pas l'ajout de la prise d'essai (NF ISO 16577:2016, § 3.61)
- **Blanc analytique** : échantillon non exposé, mais marqué d'un réactif ou d'un support d'échantillonnage soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'extraction, la purification et l'identification (NF ISO 16000-13:2009, § 3.8)
- **Blanc de réactifs** : combinaison de tous les réactifs utilisés pendant la mise en solution de l'échantillon, en quantités équivalentes à celles utilisées pour la préparation du blanc de laboratoire, du témoin et des solutions d'échantillons (NF ISO 17733:2016, § 3.4.9)
- **Blanc de laboratoire** : capsule d'adsorbant, filtre ou tube d'adsorption vierge, pris dans le lot utilisé pour le prélèvement mais ne quittant pas le laboratoire (NF ISO 17733:2016, § 3.4.9)

#### **Qualité du sol :**

- **Blanc de solution d'étalonnage** : solution préparée de la même manière que la solution d'étalonnage, mais en omettant les analytes (NF ISO 22036:2009, § 3.2)



### Qualité de l'eau :

- **Blanc de matrice** : échantillon représentatif ne contenant pas de niveaux détectables d'analyte (NF ISO 23893-3:2013, § 3.3)
- **Solution d'étalonnage à blanc** : solution préparée de la même manière que la solution d'étalonnage, mais en excluant l'analyte (NF EN ISO 17294-1:2007, § 3.3)
- **Blanc** : valeur observée lorsque le mesurage est réalisé sur un échantillon identique à l'échantillon étudié, mais en l'absence de l'élément à doser (NF EN ISO 5667-14:2017, § 3.5)
- **Solution de réactif à blanc** : solution préparée en ajoutant au solvant la même quantité de réactif qu'à la solution d'échantillon pour essai (même volume final) (NF EN ISO 17294-1:2007, § 3.19)
- **Solution à blanc** : solution dénuée de la caractéristique à déterminer, à laquelle le matériel d'analyse/capteur direct est exposé de la même façon que la solution à doser ou que la solution d'étalonnage NOTE : La mesure obtenue est appelée «valeur du blanc». (NF ISO 15839:2006, § 3.6)
- **Blanc de méthode** : partie aliquote d'eau pure traitée exactement comme un échantillon selon le mode opératoire d'analyse comprenant l'extraction, la purification, l'identification et la quantification, et impliquant tous les réactifs et matériels de laboratoire nécessaires (ISO 18073:2004, § 3.1.7)

### AQUAREF :

Dans les documents AQUAREF, il existe aussi différentes définitions de « blancs » :

[http://www.aquaref.fr/system/files/Definitions\\_echantillonnage\\_analyse\\_VF.pdf](http://www.aquaref.fr/system/files/Definitions_echantillonnage_analyse_VF.pdf)

- **Blanc de filtration** : Échantillon de contrôle destiné à vérifier l'absence de contamination liée à l'ensemble de l'opération de filtration.
- **Blancs analytiques** : Le blanc analytique est une caractéristique à part entière de la maîtrise d'une analyse. Il reflète le soin apporté à préserver l'échantillon des contaminations externes au cours du processus de mesure.

Il existe plusieurs types de blancs analytiques, de niveau d'information croissant :

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

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

▪ **Le blanc matériel** (analyses organiques et organométalliques) : consiste en la vérification de l'absence de contamination au niveau de chacun des éléments constitutifs de la méthode globale : instruments et matériels de filtration, solvants d'extraction, instruments et matériels d'extraction, solvants de purification, solvants de conservation, instruments et matériels de purification, instruments et matériels de reconcentration, ambiances/environnement. C'est leur mise en œuvre rigoureuse (avec, le cas échéant, des tests par matériel) qui permettra l'identification des sources de contamination et/ou d'interférences et leur maîtrise. Renouvelés dans le temps, ils permettent de s'assurer de la non dérive des conditions optimales de la méthode.

▪ **Le blanc méthode** : autrement appelé blanc de procédure consiste en la mise en œuvre d'un matériau test, simulé, exempt des composés d'intérêt, soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'extraction, la purification et l'identification. Réalisé en parallèle à chaque série d'échantillons, il permet de s'assurer du respect des conditions optimales de mise en œuvre

de la méthode. Le blanc méthode est un élément déterminant pour garantir que la méthode employée permettra de répondre aux objectifs de la série de mesures, qu'ils soient qualitatifs, semi-quantitatifs ou quantitatifs, dans le temps où elle a été mise en œuvre. Le blanc méthode est préférentiellement accompli avec une matrice proche de la matrice à étudier.

Comme cela est notable, une grande diversité de définitions existe dont certaines apparaissent peu explicites. Pour les analystes, cette notion de blanc est donc complexe car selon les domaines, elle peut varier entraînant la mise en place de contrôle pouvant être différents selon les domaines et/ou les laboratoires

## 2.2 PROPOSITION DE DEFINITION

Au terme d'échanges au sein du groupe de travail, la proposition de définition suivante générique du terme blanc est formulée. Les principes de cette définition peuvent s'appliquer à l'ensemble des supports de la surveillance (eau, biote, sédiments) et des milieux (eaux souterraines, eaux surface, eaux littorales eaux marines, et rejets).

**«Le blanc est un contrôle qualité réalisé régulièrement dont l'objectif est d'évaluer une éventuelle contamination de la chaîne de mesure pour un paramètre donné, et qui, le cas échéant peut être intégré dans le calcul du résultat final de ce paramètre.**

***C'est le résultat d'une analyse réalisée sur un échantillon représentatif ne contenant pas l'analyte d'intérêt, en mettant en œuvre le processus d'analyse dans sa globalité (mêmes réactifs, mêmes quantités de produit et mêmes équipements de préparation et d'analyse que pour les échantillons). Un blanc doit être associé à une ou plusieurs séries d'échantillons en fonction de la maîtrise du laboratoire pour le paramètre considéré. »***

D'autres types de blancs sont possibles mais il sera indispensable de les définir.

## 3. NORMALISATION ET RECOMMANDATIONS

Un premier constat peut être fait sur l'absence ou le manque de lignes directrices et de recommandations sur l'usage des données de ce contrôle qualité que ce soit dans la validation des résultats ou dans l'expression de ces derniers.

Toutefois certaines normes, comme par exemple la NF EN ISO 18856 – « Qualité de l'eau-Dosage de certains phtalates par chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse » incluent quelques recommandations sur l'utilisation des valeurs du blanc mais ces dernières se cantonnent à proposer une valeur seuil/guide maximale du blanc sans toutefois exposer les conséquences et la conduite à tenir en cas de non-respect de dépassement. Dans le contexte de la caractérisation du projet de norme NF ISO 28540- « Dosage des 16 HAP », le rapport final de la comparaison interlaboratoires organisée en support ne mentionne, à aucun moment, cet aspect et/ou notion (bien que la problématique soit déterminante pour cette classe de molécules) (Houeix et Lepot, 2010).

Ainsi, si le laboratoire met en œuvre une norme qui explicite le calcul du résultat en tenant compte de la valeur du blanc, AQUAREF recommande de se conformer aux principes de la norme.

AQUAREF a également émis certaines recommandations citées ci-dessous et qui peuvent être retrouvées dans ses guides de recommandations techniques

**« L'usage qui est fait de cette mesure de blanc, quelle qu'elle soit, est également très important : le blanc peut :**

- Soit être soustrait du résultat de la mesure de l'échantillon. Pour cela, le laboratoire devra avoir des informations/arguments lui permettant d'assurer que la valeur estimée du blanc est une valeur stable et représentative et qu'elle est identique pour tous les échantillons analysés de la série considérée. Il est toutefois nécessaire de connaître la valeur du blanc, valeur réelle ou valeur typique, afin d'être en mesure d'estimer si le calcul qui conduit à la concentration dans l'échantillon présente une bonne sécurité, ou s'il s'agit de deux valeurs du même ordre avant soustraction. Une adaptation de la LQ dans ce cadre peut être nécessaire ;**
- Soit constituer une valeur de contrôle du biais incompressible induit par l'une des composantes du protocole analytique, parfois appelée « limite de quantification instrumentale », qui n'est pas soustraite du résultat de mesure d'un échantillon. Dans ce cas, la valeur rapportée pour un**

*échantillon ne peut être inférieure au blanc, et la LQ doit en tenir compte. Il est, là aussi et pour les mêmes raisons, nécessaire de connaître la valeur du blanc, valeur réelle ou valeur typique. Dans tous les cas, il est indispensable de savoir si la valeur mesurée a été corrigée et quelles ont été les règles de correction mises en œuvre. »*

Là encore, force est de constater que ces recommandations sont très générales et ne reposent pas sur une réelle méthodologie.

Des échanges informels avec les laboratoires officiant dans les marchés de surveillance ont permis de mettre en avant deux approches :

- Soustraction de la valeur du blanc notamment dans le cas des paramètres ubiquistes mais cette approche est rare car usuellement peu recommandée dans la littérature et les normes ;
- Augmentation de la limite de quantification de manière à ce que le blanc devienne négligeable.

Ce constat est renforcé par la généralisation de la portée flexible et le développement de méthodes internes.

En conséquence, le postulat d'une grande disparité des pratiques au sein des laboratoires peut être fait. Afin de mieux encadrer les pratiques, ce document recommande de mettre en œuvre les principes d'action et de décision décrits ci-dessous.

## **4. METHODE D'ANALYSE**

Une méthode d'analyse a un cycle de vie qui peut être défini selon plusieurs étapes :

- Une sélection de la méthode réalisée par l'analyste selon son expertise afin de pouvoir répondre à la demande du client, à des exigences réglementaires ou à des questions de recherche ;
- Une vérification de l'application de la norme, si la méthode est décrite, une optimisation/adaptation d'une norme ou un développement d'une nouvelle méthode ;
- Une validation afin de s'assurer que les performances observées satisfont aux attentes ;
- Une utilisation en routine avec la mise en place de contrôles internes (cartes de contrôles étalon, blanc, MRC...) et/ou externes (participation à des essais d'aptitude) afin de s'assurer du maintien de ses performances initiales ;
- Et en fonction des résultats sur les contrôles, des modifications et revalidations si nécessaires.

Selon le type de paramètres (ubiquistes ou non ; fréquence de blancs positifs), les objectifs de mise en œuvre de la méthode (contexte d'usage des données : réglementaire ou non), les niveaux de performances exigés (en termes de limite de quantification et d'incertitudes notamment) et la fréquence de réalisation des analyses (analyse de routine ou demandes ponctuelles), le choix de la fréquence de réalisation des blancs et de la méthode de suivi de ce contrôle qualité est du ressort du laboratoire et doit être basé sur une analyse des risques au sens de la norme NF EN ISO/IEC 17025.

Ainsi, il apparaît que la prise en compte ou non du blanc est définie :

- Lors du développement de la méthode ; l'analyse du blanc montre que soit :
  - celui-ci est régulièrement quantifié avec une dispersion pouvant être connue et devra donc faire l'objet d'un suivi par carte de surveillance définie par une moyenne et un écart-type, une limite de surveillance et une limite de contrôle;
  - celui-ci n'est généralement pas quantifié mais son analyse est cependant réalisée de manière très régulière afin de s'assurer de l'absence de contamination. Dans ce cas, il n'y a pas de carte de surveillance car il n'est pas possible de construire ce genre d'outils sans valeurs quantifiées.

○ Lors de la définition du mode opératoire : soit il existe une carte de contrôle et en fonction des observations, le laboratoire peut être amené à revoir ses choix initiaux, soit un blanc est réalisé afin de s'assurer d'une non contamination.

## **5. DEVELOPPEMENT, CARACTERISATION ET VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE**

Lors de la phase de développement, caractérisation et validation d'une méthode, une étude des blancs est nécessaire.

Si le blanc est régulièrement quantifié, une carte de surveillance doit être établie et le laboratoire devra décider d'appliquer, ou pas, une correction des résultats par le blanc moyen observé ; cette correction s'appliquant par la suite à tous les échantillons analysés en routine.

Pour cela, il devra :

- Estimer la valeur moyenne du blanc ( $blc_{moy}$ ) et son écart type ( $\sigma$ ) et réaliser une première estimation de l'incertitude (cela peut être la fidélité intermédiaire de la méthode dans un premier temps) ou bien disposer d'une incertitude cible :
- Puis, comparer le blanc moyen ( $blc_{moy}$ ) et son écart type ( $\sigma$ ) avec l'incertitude estimée ( $u$ ):
  - si  $blc_{moy} + \sigma < u/3$ , avec  $u$  : incertitude type, le blanc devenant négligeable par rapport à l'incertitude d'analyse, le laboratoire ne soustrait pas le blanc moyen de ses résultats d'analyse ;
  - si  $blc_{moy} + \sigma > u/3$ , le laboratoire soustrait systématiquement le blanc moyen de la série des résultats d'analyse. Il caractérisera et validera la méthode en réalisant une soustraction systématique du blanc. L'incertitude du résultat sera évaluée en tenant compte de la soustraction du blanc.

Il est à noter que si le blanc est soustrait systématiquement des résultats d'analyses, la valeur de la limite de quantification devra tenir compte de ceci afin de ne pas arriver au problème suivant :

- Résultat d'analyse :  $5 \pm 1,5$  ng/L ( $k=1$ ) (performance de la méthode :  $U=60\%$  ( $k=2$ ) entre LQ (2 ng/L) et 10 ng/L)
- Blanc de la série : 3,8 ng/L  $\gg 1/3 u$  (0,5 ng/L)
- Résultat corrigé du blanc =  $5 - 3,8 = 1,2$  ng/L.

Le résultat corrigé devient donc inférieur à la limite de quantification, ce qui est aberrant.

Donc, lors des phases de développement, et caractérisation, le laboratoire doit prendre en compte la soustraction des blancs lors de la vérification de la LQ afin de ne pas se retrouver avec des résultats aberrants comme ci-dessus.

## **6. ANALYSES EN ROUTINE**

La pratique du laboratoire sur les blancs est formalisée lors de la définition et la rédaction du mode opératoire de la méthode. Des blancs sont régulièrement analysés lors des séries d'analyses soit avec des cartes de contrôle (blanc maîtrisé), soit sans carte de contrôle (blanc dit « exceptionnel »).

## 6.1 BLANCS AVEC CARTE DE CONTROLE

La valeur du blanc de la série est comparée aux bornes de la carte de contrôle établie lors de la caractérisation et validation de la méthode et alimentée au fur et à mesure lors des analyses de routine. Si la valeur du blanc est comprise dans l'intervalle de la carte de contrôle, le laboratoire fournit le résultat que définit dans sa procédure d'analyse. Si la valeur du blanc n'est pas comprise dans l'intervalle de la carte de contrôle, plusieurs cas de figures peuvent exister :

- Aucun autre contrôle qualité (étalonnage, exactitude...) n'est conforme, le laboratoire devra à ce moment-là invalider la série de résultats associée à ce blanc et les échantillons réanalysés après que de nouveaux CQ auront été réalisés et qualifiés.
- Les autres contrôles qualité sont validés et à des niveaux de concentration pertinents pour juger de l'impact du blanc sur les teneurs mesurées dans les échantillons de la même série analytique ; alors il convient que le laboratoire réalise une étude des causes et mette en place des actions correctives. Il appartient au laboratoire de valider ou non une partie ou la totalité des résultats en fonction des enjeux des analyses, des niveaux de concentration respectifs du blanc et des échantillons et de la possibilité ou pas de refaire les analyses.

Dans ce dernier cas, le laboratoire peut :

- Soit invalider tous les résultats ;
- Soit :
  - accepter tous les résultats inférieurs à la limite de quantification ;
  - pour les échantillons dont les résultats sont supérieurs à la LQ, réviser les incertitudes des résultats de mesure en comparant la valeur du blanc à l'incertitude :
    - Soit la valeur du blanc est inférieure à 1/3 de l'incertitude type ( $u$ ), le laboratoire ne révisé pas le résultat (exemple 1, échantillon 1);
    - Soit la valeur du blanc est supérieure à 1/3 de l'incertitude type ( $u$ ), le laboratoire ne corrige pas la valeur numérique du résultat mais révisé à la hausse son incertitude (exemple 1, échantillon 2).

$$u_{cor} = \sqrt{u_{mes}^2 + u_{blanc}^2}$$

Avec :  $u_{mes}$  : incertitude type de la mesure (issue de la caractérisation de la méthode)  
 $u_{blanc}$  définie selon l'équation suivante :

$$u_{blanc} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$a$  : valeur du blanc de la série

**Exemple 1 :**

- Performances méthode :  $U=30\%$  ( $k=2$ ) sur gamme de 1 à 20  $\mu\text{g/L}$
- Carte de contrôle des blancs : Moyenne : 0,05  $\mu\text{g/L}$ ,  $\sigma$  : 0,02  $\mu\text{g/L}$
- Blanc d'une série : 0,2  $\mu\text{g/L}$

|                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Echantillon 1<br/>✓ 12,1 ± 3,6 <math>\mu\text{g/L}</math> (<math>k=2</math>)</li> <li>• Valeur du blanc &lt; 1/3 u<br/>✓ 0,2 &lt; 0,6</li> <li>• Résultat d'analyse<br/>✓ 12,1 ± 3,6 <math>\mu\text{g/L}</math> (<math>k=2</math>)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Echantillon 2<br/>✓ 1,12 ± 0,34 <math>\mu\text{g/L}</math> (<math>k=2</math>)</li> <li>• Valeur du blanc &gt; 1/3 u<br/>✓ 0,2 &gt; 0,06</li> <li>• Résultat d'analyse :<br/>✓ 1,12 ± 0,41 <math>\mu\text{g/L}</math> (<math>k=2</math>)</li> </ul> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

$$\text{Avec : } u = \sqrt{0,17^2 + \left(\frac{0,2}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

## 6.2 BLANCS EN L'ABSENCE DE CARTE DE CONTROLE/ BLANC EXCEPTIONNEL

Lorsque l'analyse de blancs, réalisée par exemple lors des phases développement/validation de la méthode de mesure, a montré que celui-ci n'était généralement pas quantifié, il n'a pas pu être établi de carte de contrôle. Le laboratoire procède cependant à une analyse du blanc de manière très régulière. Si pour une série d'analyses, la valeur du blanc mesuré est quantifiée, c'est un blanc exceptionnel, le laboratoire examinera les autres contrôles qualité (étalonnage, exactitude...) et s'assurera de la pertinence des contrôles qualité vis-à-vis des concentrations mesurées dans les échantillons de la même série :

- Si les résultats des autres contrôles qualité sont en dehors des limites, le laboratoire devra à ce moment-là invalider la série de résultats associée à ce blanc (Figure 1, partie gauche);
- Si les résultats des autres contrôles qualité sont validés et à des niveaux de concentration pertinents pour juger de l'impact du blanc sur la teneur mesurée, AQUAREF recommande d'appliquer le logigramme de décision décrit dans la 2 (partie droite).

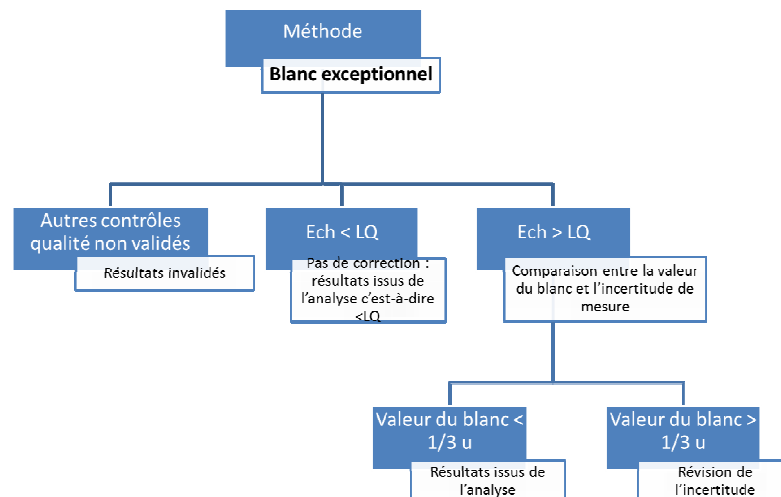


Figure 1 : Logigramme de prise de décision lorsque les blancs ne font pas l'objet d'une carte de surveillance

Il convient également de comparer la valeur mesurée dans l'échantillon à la limite de quantification :

- Si la mesure dans l'échantillon est inférieure à la limite de quantification (branche centrale du logigramme), alors le blanc de la série n'est pas jugé comme représentatif vis-à-vis de l'échantillon et il est par conséquent non considéré. Le résultat de mesure « inférieur à la limite de quantification » est restitué.
- Si la valeur mesurée dans l'échantillon est supérieure à la limite de quantification (branche droite du logigramme), il convient alors de comparer la valeur du blanc de la série avec l'incertitude absolue de la mesure :
  - Si la valeur du blanc est inférieure à 1/3 de l'incertitude type ( $u$ ), alors le blanc est considéré comme non significatif. En conséquence, le résultat rendu est celui de l'analyse (exemple 2).

### Exemple 2

- |                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Blanc</b><br/>✓ 13 ng/L</li> <li>• <b>LQ</b><br/>✓ 10 ng/L</li> <li>• <b>Performances méthode :</b><br/>U=25% (k=2) sur gamme 50 – 500 ng/L</li> <li>• <b>Résultat issu de la mesure :</b><br/>✓ 400 ± 100 ng/L (k=2)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Valeurs observées:</b><br/>✓ Blanc : 13 ng/L<br/>✓ 1/3 u : 17 ng/L</li> <li>• <b>Valeur du blanc &lt; 1/3 u</b></li> <li>• <b>Pas de correction</b></li> <li>• <b>Résultat d'analyse :</b><br/>✓ 400 ± 100 ng/L (k=2)</li> </ul> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

- Si la valeur du blanc > 1/3 u, alors la valeur numérique du résultat de la mesure n'est pas corrigée mais l'incertitude de mesure est révisée afin de prendre en

compte cette valeur du blanc comme source d'incertitude selon l'équation suivante (exemple 3):

$$u_{cor} = \sqrt{u_{mesure}^2 + u_{blanc}^2}$$

$$Avec : u_{blanc} = \frac{valeur\ du\ blanc}{\sqrt{3}}$$

### Exemple 3

- |                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Blanc<br/>✓ 130 ng/L</li> <li>• LQ<br/>✓ 10 ng/L</li> <li>• Performances méthode :<br/>U=25% (k=2) sur gamme 50 – 500 ng/L</li> <li>• Résultat issu de la mesure :<br/>✓ 400 ± 100 ng/L (k=2)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Valeurs observées:<br/>✓ Blanc : 130 ng/L<br/>✓ 1/3 u : 17 ng/L</li> <li>• Valeur du blanc &gt; 1/3 u</li> <li>• Révision de l'incertitude<br/>✓ <math>u_{cor} = 90\text{ ng/L}</math><br/><math display="block">u_{cor} = \sqrt{50^2 + \left(\frac{130}{\sqrt{3}}\right)^2}</math></li> <li>• Résultat d'analyse :<br/>✓ 400 ± 180 ng/L (k=2)</li> </ul> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

## 7. PERSPECTIVES

La qualité et la comparabilité des données produites reposent sur la maîtrise d'un certain nombre de paramètres parmi lesquels l'assurance de l'intégrité d'un échantillon depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse finale.

Les recommandations formulées dans cette note représentent une première étape pour mieux encadrer et harmoniser les pratiques des laboratoires vis-à-vis de la problématique de la prise en compte des contrôles qualité tels que le blanc.

Afin de poursuivre ce travail et de diffuser ces recommandations, les perspectives suivantes peuvent être dressées :

- Poursuivre les réflexions en incluant la partie « terrain »,
- Partager ces recommandations dans un cadre élargi : ANSES, associations de laboratoires, Réseau Public Contaminants (INRA, SCL, CIRAD...), normalisation,
- Inclure ces recommandations dans les révisions des guides de recommandations de techniques AQUAREF
- Valoriser ce travail dans les actions de normalisation (thème H), mémo AQUAREF (thème A), journal à comité de lecture (exemple Spectra Analysis), les échanges européens qui s'initient avec le JRC.



## **8. BIBLIOGRAPHIE**

Botta, F., Dulio, V., 2014. Results from the 2012 prospective study on emerging substances in continental surface waters in French metropole and ultraseas departments. Rapport Final, DRC-13-136939-12927A, 139 pp. (No. DRC-13-136939-12927A).

Capdeville, M.J., Budzinski, H. 2011. Trace-level analysis of organic contaminants in drinking waters and groundwaters, Trends Anal Chem 30; 586.

Hanke G., Wollgast J., Loos R., Castro Jiménez J., Umlauf G., Mariani G., Müller A., Huber T., Christoph E. H., Locoro G., Zaldívar J. M. and Bidoglio G.(2007) Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in Surface Water. An Initiative in support to the Water Framework Directive Chemical Monitoring Activity. JRC 40272, EUR 22922EN-2007, ISBN: 978-92-79-06945-1.

Houeix N. et Lepot B. (2010) Essais interlaboratoires – Année 2009 Eaux : DiphénylEthers PolyBromés. Rapport final, N° DRC-10-102844-01411A, 19 pages.

Houeix N. et Lepot B. (2010) Essais interlaboratoires de caractérisation du projet de norme ISO/DIS 28540-Dosage des 16 HAP. Rapport final, N° DRC-09-102844-10024A, 130 pages.

Lardy-Fontan Sophie (2008) Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français : une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques. Université Bordeaux 1, thèse, n° ordre 3702.

Lepom P., Brown B., Hanke G., Loos R., Quevauviller P., Wollgast J. (2009) Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive. *Journal of Chromatography A*, 1216, pp. 302–315.

Lepot B (2008) Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la directive cadre eau HAP et chlorophénols Intégrations d'exigences complémentaires suite à l'enquête menée en 2005- Rapport final, N° DRC-08-95687-16264B, 171 pages.

Lepot B. et Strub MP (2009) Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau - Phtalates. N° DRC-09-95687-06768B, 48 pages.

Stottmeister E. et al. (2009) Interlaboratory Trial on the Analysis of Alkylphenols, Alkylphenol Ethoxylates, and Bisphenol A in Water Samples According to ISO/CD 18857-2. *Analytical Chemistry*, 81, pp. 6765–6773.

### **Normes**

NF T 90-210 Qualité de l'eau – Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire - 2018

NF V 03-110 Analyse des produits agricoles et alimentaires - Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode quantitative par construction du profil d'exactitude - 2010

NF ISO 30011 Air des lieux de travail - Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif, 2010-12-19, AFNOR, 43 pages

NF ISO 21438-1 Air des lieux de travail - Détermination des acides inorganiques par chromatographie ionique - Partie 1 : acides non volatils (acide sulfurique et acide phosphorique), 2008-04-08, AFNOR, 38 pages

NF ISO 21438-2 Air des lieux de travail - Détermination des acides inorganiques par chromatographie ionique - Partie 2 : acides volatils, sauf acide fluorhydrique (acide chlorhydrique, acide bromhydrique et acide nitrique), 2010-02-22, AFNOR, 37 pages

NF ISO 17091 Air des lieux de travail - Détermination de la teneur en hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium - Méthode par

mesurage des cations correspondants utilisant la chromatographie ionique, 2013-11-23, AFNOR, 38 pages

NF ISO 30011 Air des lieux de travail - Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif, 2010-12-01, AFNOR, 43 pages

NF ISO 16577 Analyse moléculaire de biomarqueurs - Termes et définitions, 2016-05-13, AFNOR, 39 pages

NF ISO 16000-13 Air intérieur - Partie 13 : dosage des polychlorobiphényles (PCB) de type dioxine et des polychlorodibenzo- p-dioxines (PCDD)/polychlorodibenzofuranes (PCDF) totaux (en phase gazeuse et en phase particulaire) - Collecte sur des filtres adsorbants, 2009-04-01, AFNOR, 42 pages

NF ISO 17733 Air des lieux de travail - Détermination du mercure et des composés inorganiques de mercure - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique ou spectrométrie de fluorescence atomique de la vapeur froide, 2016-03-17, AFNOR, 70 pages

NF ISO 22036 Qualité du sol - Dosage des éléments traces dans des extraits de sol par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-AES), 2009-02-01, AFNOR, 38 pages

NF ISO 23893-3 Qualité de l'eau - Mesurages biochimiques et physiologiques sur poisson - Partie 3 : dosage de la vitellogénine, 2013-06-29, AFNOR, 30 pages

NF EN ISO 17294-1 Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 1 : lignes directrices générales, 2007-01-01, AFNOR, 44 pages

NF EN ISO 5667-14 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 14 : lignes directrices sur l'assurance qualité et le contrôle qualité pour l'échantillonnage et la manutention des eaux environnementales, 2017-09-09, AFNOR, 49 pages

NF ISO 15839 Qualité de l'eau - Matériel d'analyse/capteurs directs pour l'eau - Spécifications et essais de performance, 2006-12-01, AFNOR, 37 pages

NF ISO 28540 Qualité de l'eau - Détermination de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM), 2011-12-01, AFNOR, 35 pages

ISO 18073 Qualité de l'eau - Dosage des dioxines et furanes tétra- à octachlorés - Méthode par dilution d'isotopes HRGC/SMHR, AFNOR, 61 pages

NF EN ISO/IEC 17025 Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais, 2017-12-13, AFNOR, 41 pages

NF EN ISO 18856 Qualité de l'eau - Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse, 2005-12-01, AFNOR, 41 pages