

Contrôle qualité pour les opérations d'échantillonnage des eaux - Note de synthèse et propositions

Rapport final

BRGM/RP-58167-FR
décembre 2009

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2009

JP GHESTEM

Vérificateur :

Nom : S ROY

Date : 27/02/10

Signature :

Approbateur :

Nom : G HERVOUET

Date : 01/03/10

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Mots clés : échantillonnage, prélèvement ; contrôle qualité ; eau ; blancs ; dopage ; incertitude ;

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

GHESTEM J.P. (2009) - Contrôle qualité pour les opérations d'échantillonnage des eaux - Note de synthèse et propositions, BRGM-RP-58167-FR, 28 pages

Synthèse

La fiabilité des données acquises dans les programmes de surveillance prévus par la Directive Cadre Européenne sur l'Eau est un enjeu majeur pour une évaluation correcte de l'état des masses d'eau. La fiabilité de ces données repose sur la qualité des opérations d'échantillonnage et d'analyse.

Les laboratoires d'analyses disposent, pour assurer la qualité des résultats rendus ou pour améliorer leurs méthodes, d'outils analytiques appelés « contrôles qualité ». La mise en place de ces contrôles dans la routine du laboratoire est une exigence dans le cadre de l'accréditation COFRAC. Ces contrôles peuvent être par exemple, la réalisation de blancs, l'utilisation de matériaux de référence, la participation à des essais interlaboratoires, la réalisation de dopage sur des échantillons réels, ...

Ce type de contrôles qualité est pour l'instant très peu répandu pour les opérations d'échantillonnage. Il s'agit pourtant des seuls « outils » qui permettent d'assurer que les sources d'erreur susceptibles d'engendrer des biais significatifs sur l'échantillonnage sont maîtrisées et donc, que l'échantillonnage s'est bien déroulé.

Ce rapport préparé dans le cadre du programme d'action AQUAREF 2009 et de la convention ONEMA BRGM 2009, a pour objectif de faire une synthèse sur les différents types de contrôle qualité envisageables pour les opérations d'échantillonnage des eaux et de faire quelques propositions pour leur introduction progressive et ciblée dans les programmes de surveillance.

En matière d'opérations d'échantillonnage des eaux, les principaux types de contrôle qualité répertoriés sont les suivants :

- Réalisation de « blancs » destinés principalement à maîtriser les contaminations tout au long de la chaîne de mesure et incluant donc l'étape « terrain » ;
- Utilisation d'échantillons dopés de concentration connue et subissant tout ou partie des opérations d'échantillonnage, de conditionnement ou de transport afin de vérifier l'absence de perte ou de dégradation de l'analyte recherché ;
- Réalisation de répliqués d'échantillonnage dans des conditions expérimentales bien définies afin d'estimer la fidélité de l'échantillonnage et de contribuer à l'évaluation de l'incertitude globale sur la mesure (incluant échantillonnage et analyse) ;
- Organisation d'essais d'intercomparaison sur l'échantillonnage.

Ces contrôles qualité n'ont pas vocation, notamment compte tenu des coûts engendrés, à être mis en place de façon systématique et dans l'ensemble des

programmes de surveillance. Ils doivent être considérés comme un ensemble d'outils à utiliser de façon ciblée, en fonction à la fois des objectifs des programmes de surveillance considérés et des propriétés des substances recherchées ou des difficultés particulières liées à leur échantillonnage (risques de contamination, de dégradation de la substance, de perte par volatilisation, ...).

La mise en place de contrôles qualité devrait impliquer différents acteurs des programmes de surveillance :

- Le laboratoire en charge des analyses
- L'équipe d'échantillonnage.
- Le gestionnaire du programme de surveillance
- AQUAREF

Le groupe national « prélèvement » qui réunit ces différents acteurs pourrait être le lieu privilégié d'échanges et de décisions sur ces thèmes.

La réalisation de « blancs » devrait faire partie des contrôles à mettre en place prioritairement et à réaliser de façon régulière (par exemple sur des substances comme certains métaux, phtalates, ...). D'ores et déjà, AQUAREF a proposé la mise en place de ces « blancs terrain » pour quelques substances dans les documents techniques nationaux devant servir de base à la rédaction des futurs cahiers des charges des programmes de surveillance.

A titre d'information de l'importance donnée par certains documents normatifs sur ces contrôles qualité, la norme ISO 5667-14 préconise qu'environ 2% des efforts consacrés à l'analyse soient consacrés à ces contrôles. L'effort devra être ciblé en fonction des substances et des risques potentiels.

Sommaire

1. Introduction et contexte	7
2. Sources d'erreur à maîtriser	11
3. Contrôles qualité pour l'échantillonnage	13
3.1. LES « BLANCS ».....	13
3.1.1.Exemple de problèmes de contamination	13
3.1.2.Définition et types de « blancs ».....	15
3.1.3.Blancs « environnement »	15
3.1.4.Blancs « flaconnage »	16
3.1.5.Blancs « équipement »	16
3.1.6.Blancs de filtration	17
3.1.7.Blanc « terrain »	17
3.1.8.Conclusion.....	17
3.2. ECHANTILLONS DOPES.....	18
3.3. REPLICATS.....	19
3.4. ESSAI D'INTERCOMPARAISON	20
3.5. FREQUENCES DE REALISATION DES CONTROLES	21
4. Conclusions et propositions	23
5. Bibliographie	27

1. Introduction et contexte

Cette note a été préparée par le BRGM dans le cadre du programme de travail d'AQUAREF 2009 et de la convention de partenariat ONEMA-BRGM 2009. Elle s'intègre dans les actions d'AQUAREF destinées à renforcer la qualité des opérations d'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance liés à la Directive Cadre sur l'Eau.

Cette note a pour objectif de faire un point sur les différents types de contrôle qualité liés à l'échantillonnage d'eaux continentales de surface et d'eaux souterraines qu'il pourrait être important de développer dans l'avenir dans les programmes de surveillance. Cette note ne concerne pas les contrôles qualité qui sont à développer pour les mesures des paramètres physico chimiques sur site (pH, conductivité, température, ...).

Compte tenu du peu de recul actuel sur l'applicabilité « en routine » de ce type de contrôle, cette note devra être discutée avec les acteurs concernés (donneurs d'ordre, laboratoires, préleveurs) afin d'aboutir à un consensus sur les contrôles les plus efficaces à exiger dans les opérations d'échantillonnage. A moyen terme, ces recommandations pourraient être intégrées dans des documents normatifs français ou européens, dans des exigences relatives à l'accréditation, dans des cahiers des charges nationaux.

Les « contrôles qualité » sont très présents et utilisés dans les laboratoires d'analyse. Il s'agit d'échantillons et de protocoles destinés à assurer la bonne marche de l'analyse au quotidien. Il peut notamment s'agir :

- De la réalisation de blancs
- De l'analyse d'échantillons de référence
- De dopages d'échantillons
- De participation à essais interlaboratoires.

Le nombre et le type de contrôle qualité sont très variés pour les analyses chimiques. L'utilisation de ces contrôles qualité est une exigence dans le cadre de l'accréditation COFRAC. L'analyste doit apporter la preuve que l'analyse réalisée s'est bien déroulée. Il ne peut le faire qu'à l'aide d'éléments objectifs chiffrés et donc de l'utilisation régulière de « contrôles qualité » au sein des séquences d'analyse.

La situation n'est pas la même en ce qui concerne l'échantillonnage bien que la situation soit en train d'évoluer. Il est vrai que le développement de « contrôles

qualité » du type de ceux appliqués dans les laboratoires est beaucoup plus délicat compte tenu :

- De la non disponibilité de certains (sites de référence, essais intercomparaison même si sur ce dernier point, des essais récents ont été organisés par AQUAREF mais ils n'ont pas la même ampleur ni les mêmes objectifs que les essais de routine organisés pour les laboratoires).
- Des conséquences financières (prélèvements multiples, temps passé) qui peuvent résulter de l'application sur le terrain de tels protocoles.

Cependant, de façon générale, tant que l'on ne dispose pas d'éléments chiffrés objectifs, il est très difficile d'améliorer un processus ni même d'assurer que ce processus s'est bien déroulé. C'est le cas jusqu'à présent pour les étapes d'échantillonnage. L'introduction de ces contrôles qualité aurait l'énorme avantage de permettre une évaluation de ces étapes (très rare jusqu'à présent) et leur amélioration.

On peut rappeler que de nombreuses exigences sont imposées aux laboratoires d'analyses pour qu'ils démontrent la justesse de leurs résultats. Ils doivent notamment dans ce cadre participer à des essais interlaboratoires, utiliser des matériaux de référence. La justesse des opérations d'échantillonnage est très difficile à assurer. Excepté à l'aide de sites de référence ou bien par l'intermédiaire d'essais d'intercomparaison, il est difficile de démontrer que l'échantillon prélevé est représentatif du site étudié (ce qui constitue une source importante de biais). Les contrôles qualité liés à l'échantillonnage sont les seuls outils dont dispose le préleveur pour démontrer qu'aucun biais supplémentaire ne sera apporté par les opérations de terrain (absence de contamination, de pertes ou de dégradation de composés).

Ces contrôles peuvent avoir plusieurs objectifs. Il peut s'agir de :

- Montrer l'efficacité de la procédure d'échantillonnage/prélèvement,
- Montrer que les sources d'erreurs sont contrôlées,
- Détecter et surveiller les sources d'erreurs (rejeter les données suspectes),
- Évaluer la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude totale sur le résultat.

Des exemples de contrôle qualité pour les opérations de prélèvement et d'échantillonnage peuvent être trouvés dans les documents suivants : Norme ISO 5667-14 [1], document Nordtest Sampler Certification [2], EPA Guidelines Regulatory Monitoring and Testing – Groundwater Sampling. June 2007 [3]. Ces documents ont servi de base documentaire à cette note.

Il faut préciser que, grâce à la progression importante ces dernières années de l'accréditation sur les activités d'échantillonnage et du renforcement progressif des exigences, certains organismes commencent à développer ces pratiques de « contrôle qualité ».

Dans la suite de cette note, quelques grands types de contrôles qualité sont présentés. Ils sont issus soit de cas réels déjà testés ou bien ils sont décrits de façon « théorique ». Etant donné le peu d'application de tels contrôles en routine jusqu'à présent, la faisabilité concrète de certains contrôles dans des contextes de routine devra être vérifiée.

D'autres types de contrôle qualité peuvent être envisagés concernant plus particulièrement le matériel utilisé (contrôle qualité du bon fonctionnement de la pompe d'échantillonnage, contrôles qualité de la bonne réfrigération de l'échantillon, ...). Ce rapport ne traite que des contrôles qualité testant directement les résultats analytiques.

Commentaire sur les notions d'échantillonnage et de prélèvement

Les termes de prélèvement et d'échantillonnage sont employés dans un très grand nombre de domaines (production industrielle, agroalimentaire, environnement, ...). Dans le domaine de l'eau, ces termes peuvent être définis de la façon suivante.

Prélèvement

Action qui consiste à extraire un certain volume d'une masse d'eau.

Echantillonnage [4]

Action qui consiste à prélever une partie, considérée comme représentative, d'une masse d'eau en vue de l'examen de diverses caractéristiques définies.

La différence majeure qui existe entre les termes « prélèvement » et « échantillonnage » concerne la représentativité de la fraction de la masse d'eau prélevée. Dans le cas d'un prélèvement simple, il n'y a pas d'objectif de représentativité. Au contraire, dans le terme échantillonnage, la notion de représentativité est essentielle. Cette différence peut être illustrée par les deux situations suivantes.

Dans le cadre d'un programme de surveillance d'une masse d'eau, les prélèvements effectués se doivent d'être représentatifs de l'état de la masse d'eau au moment du prélèvement. Tout doit donc être mis en œuvre depuis le choix du lieu de prélèvement jusqu'au prélèvement lui-même en passant par la date de prélèvement, la profondeur, ... pour assurer cette représentativité. Le préleveur doit également assurer la

représentativité de l'échantillon remis au laboratoire en appliquant des procédures de traitement et de conservation de l'échantillon après le prélèvement.

Dans le cas d'une pollution accidentelle pour laquelle on cherche par exemple à identifier la nature du polluant, la représentativité du prélèvement par rapport à la masse d'eau n'est pas un objectif. L'objectif est bien plus de cibler les endroits de la masse d'eau où le polluant est présent en grande quantité (ex. prélèvement de surface, prélèvement de fond, ...).

2. Sources d'erreur à maîtriser

Les opérations d'échantillonnage sont sujettes à des sources d'erreur potentielles. Pour certaines de ces sources d'erreur, il existe des contrôles qualité adaptés dont la mise en place permet d'assurer que ces sources d'erreur sont maîtrisées. De façon non exhaustive, on peut citer les sources d'erreur suivantes :

- **Contamination**: elle peut être liée à l'équipement de prélèvement, au préleveur lui-même, au flaconnage, au matériel et réactifs de conditionnement,...
- **Instabilité de l'échantillon** : les substances contenues dans l'échantillon peuvent être instables et se dégrader ou au contraire des réactions peuvent contribuer à augmenter la concentration de certaines substances. Ces effets peuvent être influencés par le procédé de conditionnement ou de stabilisation de l'échantillon, le flaconnage, le transport, la réfrigération,...
- **Conditionnement incorrect** : les règles de conditionnement des échantillons (par exemple issues de la norme NF EN ISO 5667-3 [5], des normes analytiques ou des recommandations du laboratoire) n'ont pas été respectées ou bien il s'avère qu'elles ne sont pas adaptées.
- **Echantillonnage incorrect** : l'objectif de prélever un échantillon représentatif du milieu n'a pas été atteint en raison du non respect de certaines règles issues des normes ou guides existant.
- **Transport** : les conditions (durée, agitation, température) de transport peuvent avoir un impact fort sur la qualité de l'échantillon reçu au laboratoire (stabilité, contamination,...).

3. Contrôles qualité pour l'échantillonnage

Les bases de la fiabilité des opérations d'échantillonnage doivent être des pratiques d'assurance qualité cohérentes et adaptées. Les contrôles qualité ne remplacent pas le respect des règles de base de ce système. Ils doivent s'y intégrer et venir le conforter. Ces règles sont par exemple :

- La formation et l'habilitation des personnes en charge des prélèvements.
- Le respect des guides techniques et normes existants
- La réalisation d'un échantillonnage respectant les exigences du client en charge de la campagne (respect des points géographiques précis identifiés, des périodes d'échantillonnage, des protocoles spécifiques indiqués).
- La documentation et la traçabilité des opérations sur site doit être parfaitement maîtrisée

Dans la suite du chapitre, les principaux contrôles qualité relatifs à l'échantillonnage sont décrits.

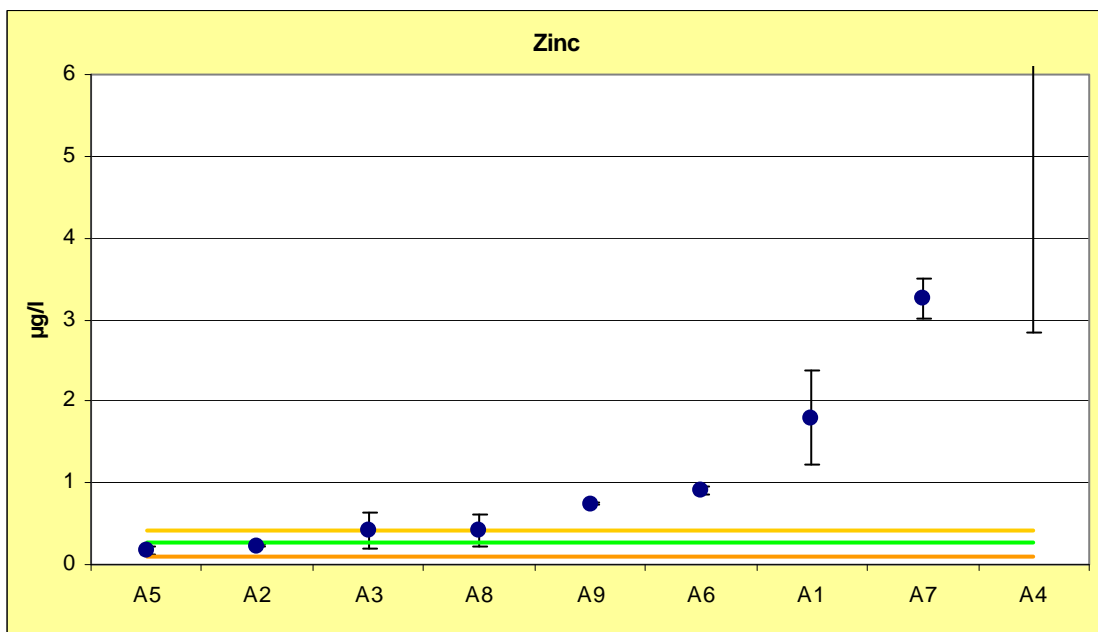
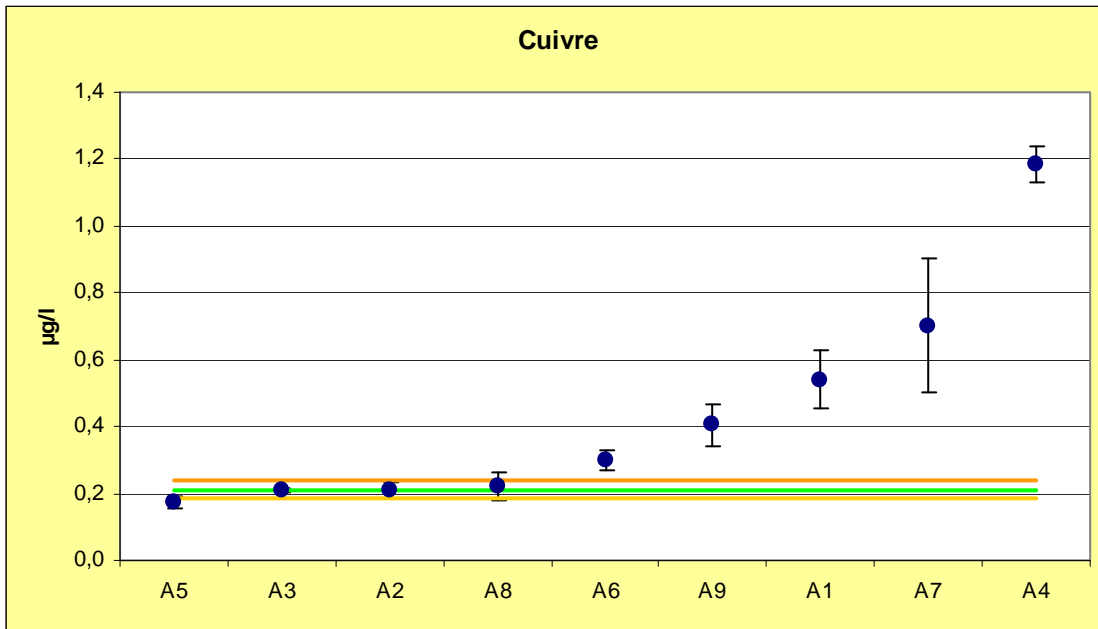
3.1. LES « BLANCS »

3.1.1. Exemple de problèmes de contamination

L'essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine réalisé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2009 [6] a mis en évidence que la principale dispersion observée sur l'essai était liée aux problèmes de contamination concernant certains métaux. Les concentrations observées étaient très faibles pour les eaux souterraines mais pour certains éléments, elles étaient proches des NQE (normes de qualité environnementale) pour les eaux de surface. Une majorité des pratiques étant potentiellement les mêmes, le problème est réel et peut impacter une évaluation de l'état de la masse d'eau.

Les graphes ci-dessous présentent pour les éléments Cu et Zn la répartition des résultats obtenus par les 9 participants (A1 à A9) à l'essai d'intercomparaison. Il leur était demandé de prélever des échantillons et de les conditionner sur site. Les analyses ont été effectuées par un même laboratoire (service MMA-BRGM). La ligne verte correspond à la moyenne de la surveillance du site. Les lignes orange correspondant à la variabilité analytique. Les points bleus correspondent à la moyenne de deux échantillonnages effectués par chaque participant et les barres d'erreur à l'étendue des deux résultats (pour plus de détails cf [6]).

A titre de comparaison même si ces données ne s'appliquent pas aux eaux souterraines, la NQE provisoire issue de la circulaire 2007/23 [7] est de 1.4 µg/l pour Cu et de 3.1 ou 7.8 µg/l pour Zn en fonction de la dureté. La limite de quantification à respecter par les laboratoires (Directive 2009/90/CE [8]) est de 1/3 de la NQE.



Il apparaît donc essentiel pour certaines substances de réaliser des « blancs terrain » afin de maîtriser ces contaminations (exemple des participants A4, A7, A1 notamment).

3.1.2. Définition et types de « blancs »

Un « blanc terrain » est un échantillon ne contenant pas l'analyte considéré, préparé au laboratoire, emporté sur le terrain, traité comme un échantillon classique puis analysé au laboratoire.

La réalisation de « blancs terrain » a pour objectif de détecter à différents niveaux de la chaîne de mesure, des contaminations éventuelles de l'échantillon.

Compte tenu des niveaux réglementaires de concentration souvent très faibles, la problématique des contaminations, de leur maîtrise et donc de la réalisation de blancs prend une importance très forte.

Différents types de « blancs terrain » peuvent être envisagés suivant les étapes du processus que l'on souhaite plus spécifiquement étudier.

De façon générale, pour la réalisation de tous ces blancs, de l'eau de qualité ultra pure doit être utilisée. Le schéma des plans d'expérience à mettre en place devront de façon systématique intégrer des analyses de contrôle simultané du « blanc » et de l'eau ayant servi à réaliser ce blanc afin de vérifier qu'elle n'est pas contaminée ou bien que le récipient dans lequel elle a été conservée n'a pas apporté de contamination. L'expérience du laboratoire ou bien le type de substance considéré peut dans certains cas être suffisant pour s'affranchir de cette étape.

Les méthodes de préparation de blanc décrites dans la suite du paragraphe ne sont que des propositions. Elles peuvent être adaptées en fonction des types de blanc à contrôler et/ou des types de substances.

3.1.3. Blancs « environnement »

Ces blancs ont pour objectif de détecter les contaminations de sources comme les poussières, les retombées atmosphériques, les émissions de contaminants volatils aux alentours de la zone d'échantillonnage (gaz d'échappement de voitures, groupe électrogène,...). Ils peuvent être réalisés de la façon suivante :

- remplir au laboratoire 3 flacons avec une eau ultra pure ne contenant pas l'analyte.
- sur le terrain, ouvrir deux flacons pendant la durée du prélèvement puis les refermer.

- les transporter avec le flacon non ouvert au laboratoire dans les mêmes conditions que les échantillons.

3.1.4. Blancs « flaconnage »

Ils ont pour objectif de s'assurer que les flacons utilisés sont vierges de la substance à analyser. Ces blancs concernent les étapes d'échantillonnage mais ils doivent être réalisés au laboratoire. On peut par exemple :

- Choisir au hasard dans le stock de flacons du laboratoire une fraction de ce stock (entre 2 et 5% par exemple).
- Les remplir d'eau ultra pure, les conditionner comme les échantillons en ajoutant les réactifs nécessaires (s'assurer que ce conditionnement n'apporte pas de contamination) et les conserver comme les échantillons (durée, température, ...). La durée de conservation doit être représentative de la durée de conservation des échantillons entre le prélèvement et l'analyse afin de prendre en compte d'éventuels phénomènes de relargage des flacons.

3.1.5. Blancs « équipement »

Ils ont pour objectif de montrer la non contamination du matériel de prélèvement ou bien l'efficacité du système de nettoyage de ce matériel (tuyaux, pompe, seaux, ...).

- Préparation par le laboratoire d'analyse d'un volume d'eau ultra pure (volume à préciser par l'équipe de prélèvement) dans un conditionnement inerte, d'un flacon spécifique de pureté connu (absence de contamination, flacon pré nettoyé) destiné à l'analyse du paramètre étudié identifié « Blanc d'eau ultra pure » et d'un flacon « Blanc de système de prélèvement » afin de vérifier le protocole de nettoyage des systèmes de prélèvement sur site pour le paramètre étudié.
- Transport sur le terrain par l'équipe de prélèvement de l'eau ultra pure dans son conditionnement inerte et des différents flacons spécifiques,
- Sur le terrain, remplir le flacon spécifique identifié « Blanc d'eau ultra pure » avec l'eau ultra pure. Ce flacon sera destiné à vérifier que l'eau ultra-pure utilisée est exempte du paramètre étudié.
- Sur le terrain, nettoyer, conditionner le système de prélèvement (seau, bouteille intégrée, pompe etc) selon la même méthodologie mise en œuvre lors du prélèvement des échantillons d'eau,
- Remplir le système de prélèvement avec l'eau ultrapure et remplir le flacon « Blanc de système de prélèvement » destiné à l'analyse du paramètre étudié.

3.1.6. Blancs de filtration

Certains paramètres nécessitent une filtration avant d'être analysés. C'est le cas des métaux notamment dans le cadre des programmes de surveillance de la DCE. Idéalement et afin de limiter tout risque d'évolution de l'échantillon entre le prélèvement et l'analyse, la filtration devrait être réalisée sur site, notamment dans le cas des eaux souterraines. La contamination éventuelle apportée par cette étape doit impérativement être estimée. Après application des procédures habituelles de décontamination du système de filtration, une aliquote d'eau ultra pure est soumise à filtration.

3.1.7. Blanc « terrain »

Il est également possible de réaliser un blanc prenant en compte de façon globale plusieurs sources de contamination. Par exemple de façon relativement simple, il est possible de prendre en compte toutes les opérations de conditionnement de l'échantillon c'est-à-dire, flaconnage, filtration éventuelle, ajouts de réactifs (acides par exemple), ...à travers la préparation d'un unique « blanc terrain ».

- Préparer au laboratoire un volume déterminé d'eau ultra pure et le conserver dans un flacon de pureté contrôlé destiné à être amené sur le terrain.
- Sur le terrain ou au laboratoire, prélever une fraction de ce volume et la stocker dans un récipient de pureté contrôlé afin de tester l'eau ultra pure utilisée.
- Transporter l'eau sur le terrain.
- Sur le terrain, nettoyer, conditionner le matériel (flacons, filtres, seringues, matériel de filtration...) suivant les procédures habituelles en utilisant l'eau ultra pure à la place de l'eau à échantillonner si nécessaire (pour rincer les flacons par exemple).
- Filtrer ensuite le volume nécessaire d'eau ultra pure à l'aide du système de filtration équipé du filtre rincé en vue de remplir le flacon « blanc terrain ». Ajouter les éventuels réactifs utilisés pour la conservation de l'échantillon.

3.1.8. Conclusion

Il est de la responsabilité du préleveur et/ou du laboratoire associé qui fournit en général le matériel de conditionnement de sélectionner les substances qui doivent être testées pour la réalisation des blancs.

Les substances suivantes peuvent notamment faire partie des substances à tester prioritairement à travers la réalisation de blancs terrain en raison des risques importants de contamination et des niveaux de qualité très faibles recherchés :

- Métaux (avec parmi les plus sensibles : Cu, Zn, Fe, Al, Hg,)
- Phtalates
- HAP (pour des concentrations très faibles recherchées)

Les gestionnaires des programmes de surveillance peuvent également disposer d'autres informations sur les substances nécessitant un renforcement des contrôles qualité sur les « blancs » et contamination.

3.2. ECHANTILLONS DOPES

Ce type de contrôle qualité est moins répandu que les contrôles de blanc. Il est plus délicat à réaliser. De façon générale, il a pour objectif de démontrer la stabilité ou l'absence de perte des composés recherchés durant la période entre le prélèvement et l'analyse. Les sources d'erreur identifiables par ce type de contrôle sont par exemple :

- Perte de composés par volatilisation
- Adsorption sur le flacon
- Dégradation biologique ou chimique
- Précipitation

L'échantillon à doper doit être représentatif des matrices analysées classiquement dans les programmes de surveillance.

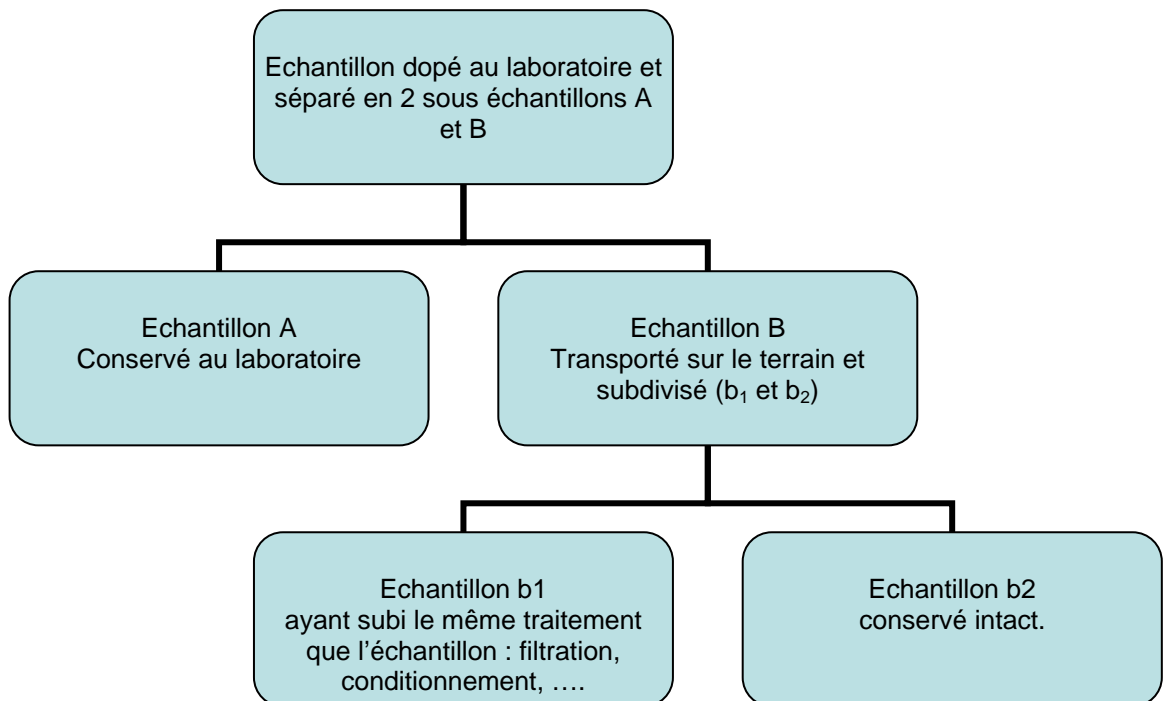
Des échantillons peuvent être dopés sur le terrain (mais l'opération est délicate) ou au laboratoire avec des quantités connues d'analyte. On peut alors en fonction de l'objectif du contrôle qualité choisi, faire subir à l'échantillon une ou plusieurs étapes du processus d'échantillonnage afin de vérifier l'absence d'effet lors de ces étapes (pas de pertes ni d'enrichissement). Ces étapes peuvent être :

- le transport,
- la filtration,
- le conditionnement.

La norme ISO5667-14 [1] propose un exemple de plan d'expérience pour ce type de contrôle qualité. Le schéma est présenté ci dessous

La norme indique qu'à partir de ce plan et après analyse au laboratoire des échantillons A, b1 et b2, la différence de résultats entre :

- A et b1 identifie les erreurs liées au traitement de l'échantillon, à sa dégradation, aux pertes, au transport
- A et b2 identifie les erreurs liées au transport
- b1 et b2 identifie les mêmes erreurs que la comparaison entre A et b1 excepté les effets liés au transport.



Ce plan d'expérience est particulièrement complet. Il peut bien évidemment être simplifié en fonction des cas étudiés, de l'expérience du préleveur et/ou du laboratoire.

3.3. REPLICATS

Les contrôles qualité mentionnés précédemment ont surtout pour objectifs de détecter des erreurs de justesse ou biais des opérations d'échantillonnage. La réalisation de

doubles ou plus généralement de répliqués des opérations d'échantillonnage permet d'estimer la fidélité de ces opérations.

Les conditions expérimentales de réalisation de ces répliqués prendront en compte un nombre plus ou moins important de sources de dispersion des résultats et apporteront des informations différentes.

Ainsi, les répliqués peuvent être réalisés :

- Strictement au même endroit, avec la même méthode et dans un très court laps de temps. Il s'agira de la dispersion minimale que l'on pourra estimer pour la méthode d'échantillonnage. Ces conditions de réalisation des répliqués concernent principalement l'équipe de prélèvement.
- En appliquant sur un même site dans un court laps de temps deux méthodes d'échantillonnage différentes afin de comparer l'efficacité des deux méthodes. Là encore, c'est l'équipe de prélèvement qui est potentiellement la principale concernée.
- En faisant varier le lieu d'échantillonnage sur un site donné dans la limite des prescriptions du programme précisant les stations à échantillonner (fiches station par exemple). Les informations issues de ces répliqués pourront intéresser l'équipe de prélèvement ou bien le responsable de la campagne d'échantillonnage qui dans ce cas cherchera à connaître l'hétérogénéité spatiale du site.
- En faisant varier le facteur temps pour un échantillonnage au même endroit et avec la même méthode. Ces conditions intéressent plus spécialement le responsable de la campagne d'échantillonnage afin de caractériser les variations temporelles du milieu et éventuellement adapter la stratégie d'échantillonnage.

Les résultats de ces estimations de fidélité des opérations d'échantillonnage pourront servir à l'estimation des incertitudes. Les rapports AQUAREF (www.aquaref.fr) [9][10] indiquent comment prendre en compte les résultats de ces répliqués pour l'estimation des incertitudes et donnent des exemples de plans d'expérience (pour les eaux de surface et les eaux souterraines) basés sur la réalisation de répliqués.

3.4. ESSAI D'INTERCOMPARAISON

Ce type de contrôle qualité est difficile à organiser en raison des coûts engendrés notamment par les phases préparatoires à l'essai.

Deux exemples récents d'essais de ce type ont été organisés par AQUAREF [6][11].

Ces essais consistent à faire venir sur un site dont les caractéristiques sont bien connues et contrôlées lors de l'essai, un certain nombre de préleveurs (en général entre 10 et 20) qui devront réaliser, dans un cadre défini, des opérations d'échantillonnage. Les échantillons prélevés sont analysés de préférence par un laboratoire unique. Ceci permet de focaliser l'étude sur la partie échantillonnage.

Ces contrôles qualité permettent notamment de comparer la justesse des protocoles d'échantillonnage (capacité à extraire une portion représentative du milieu) et donc de détecter d'éventuels biais entre des techniques ou des conditions opératoires différentes.

Ce type d'essai très peu organisé jusqu'à présent apporte des informations nouvelles et importantes concernant les pratiques d'échantillonnage et la variabilité des résultats. Il permet également des échanges, des discussions techniques entre équipes de préleveurs.

Il reste que le coût de ce type d'essais est important. Il ne semble pas qu'ils aient vocation à devenir des essais de routine de type « essais d'aptitude » (par exemple à vocation réglementaire) comme cela peut exister dans le domaine des analyses de laboratoire.

Les perspectives de ce type d'essai devraient plutôt être orientées vers des problématiques techniques bien spécifiques avec un objectif de collaboration et d'échange afin d'améliorer la qualité globale des données acquises au niveau national. Ainsi, certaines difficultés concrètes dont font régulièrement part les agences de l'eau concernant la surveillance de certaines substances, pourraient être la base d'organisation de tels essais. Dans ce cadre, les deux aspects « échantillonnage » et « analyse » pourraient être envisagés au sein d'un même essai. Il suffirait pour cela de prolonger le type d'essai décrit dans les références [6] et [11] par l'envoi d'échantillons ou étalons de contrôle aux laboratoires participants à la suite de la campagne d'échantillonnage. L'objectif serait d'apporter une solution aux problèmes identifiés et de cibler les opérations critiques entre l'échantillonnage et l'analyse.

3.5. FREQUENCES DE REALISATION DES CONTROLES

Aucune fréquence ne peut être indiquée de façon générale. La fréquence est à définir par chaque personne ou organisme concerné. Elle est variable en fonction du type de contrôle et du type de substance.

Par exemple, la réalisation de blanc de contamination pour des substances sensibles comme les métaux, les phtalates, certains HAP, devrait être très régulière (plusieurs fois dans chaque campagne d'échantillonnage) au moins jusqu'à ce qu'il ait été montré que ces blancs sont maîtrisés

Au contraire, des études plus lourdes de vérification de la stabilité des composés à travers la chaîne de conditionnement et/ou de transport peuvent être beaucoup moins

fréquentes, si les paramètres de cette chaîne sont bien maîtrisés (type de flaconnage, température de transport, ...)

Des contrôles de la variabilité des opérations d'échantillonnage par la réalisation de doubles pourraient être planifiés comme un pourcentage du nombre d'échantillonnages prévus dans les campagnes de surveillance (par exemple 1-2%).

Les contrôles devront être resserrés si les risques d'erreur sont forts. Ils pourront être effectués à une fréquence moindre si les premiers résultats ont montré une bonne maîtrise.

4. Conclusions et propositions

Les laboratoires d'analyse chimique ont l'obligation d'introduire dans leurs procédures de travail des contrôles qualité. Il semble impératif de développer ce type de contrôles dans le cadre des opérations d'échantillonnage des eaux notamment pour les programmes de surveillance de la DCE.

Les contrôles qualité permettent d'assurer que certaines sources d'erreur susceptibles d'engendrer des biais significatifs sont maîtrisées.

En matière d'opérations d'échantillonnage, les principaux types de contrôle qualité sont les suivants :

- Réalisation de « blancs » destinés principalement à maîtriser les contaminations tout au long de la chaîne de mesure
- Utilisation d'échantillons dopés de concentration connue et subissant tout ou partie des opérations d'échantillonnage, de conditionnement ou de transport afin de vérifier l'absence de pertes ou de dégradation de l'analyte recherché
- Réalisation de répliqués d'échantillonnage dans des conditions expérimentales bien définies afin d'estimer la fidélité de l'échantillonnage et de contribuer à l'évaluation de l'incertitude globale sur la mesure (incluant échantillonnage et analyse).
- Essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage

Ces contrôles qualité n'ont pas vocation, notamment compte tenu des coûts engendrés, à être mis en place de façon systématique et dans l'ensemble des programmes de surveillance. Ils doivent être considérés comme un ensemble d'outils qui devront être utilisés de façon ciblée, en fonction à la fois des objectifs des programmes de surveillance considérés et des propriétés des substances recherchées ou des difficultés particulières liées à leur échantillonnage.

Il s'agit de commencer à introduire ce type de contrôle, de les planifier sur la durée et de les exploiter afin de définir ceux qui, suivant les paramètres, seront les plus pertinents et devront être poursuivis ou amplifiés en raison des informations capitales apportés sur la qualité de l'échantillonnage réalisé.

Acteurs concernés

Ces contrôles qualité devraient concerner différents acteurs.

1. Le laboratoire en charge des analyses

Bien sûr ce laboratoire doit appliquer les procédures de contrôle qualité relatifs aux protocoles d'analyse. Mais, très souvent, le laboratoire est également responsable de la fourniture du flaconnage, des réactifs de conditionnement et même du matériel de transport et de réfrigération. Dans ce cadre, il devrait être concerné par la réalisation régulière de blancs de flaconnage, de réactifs de conditionnement, de filtration, ... Des contrôles qualité sur des échantillons dopés peuvent aussi être envisagés par le laboratoire afin de vérifier que le type de flaconnage fourni, le type de réactifs de conditionnement et/ou les conditions et délais de transport préconisés n'entraînent pas de dégradation de l'analyte.

2. L'équipe d'échantillonnage

L'équipe d'échantillonnage est le principal acteur concerné. Elle doit être responsabilisée autant que le laboratoire sur la qualité de la prestation rendue. En particulier, en fonction des substances recherchées, les contrôles qualité suivants pourraient être appliqués :

- blancs « terrain » de façon générale (matériel, environnement, conditionnement, ...)
- utilisation d'échantillons dopés en concertation avec le laboratoire suivant les responsabilités réciproques (cf ci-dessus) : transport, réfrigération,...
- Réalisation de doubles ou répliqués d'échantillonnage afin d'estimer la fidélité des opérations effectuées.

La plupart de ces contrôles nécessitent de la part de l'équipe de prélèvement et du laboratoire en charge des analyses, une très forte concertation.

3. Le gestionnaire du programme de surveillance

Il peut être concerné à deux niveaux. Il doit d'une part veiller à ce que les exigences fixées pour les campagnes d'échantillonnage intègrent des dispositions sur les contrôles qualité soit de façon directe, soit de façon indirecte à travers la référence à un système d'assurance qualité faisant référence à ces contrôles.

Le gestionnaire devrait aussi être lui-même impliqué dans la mise en place de contrôles qualité notamment par la planification de la réalisation en double d'une proportion à déterminer des opérations d'échantillonnage. Ces analyses en double permettraient d'estimer la variabilité et la fiabilité des données qu'il aura à exploiter. La

compilation et l'exploitation nationale de ces données pourraient être confiées à AQUAREF. Des études plus spécifiques destinées à étudier l'hétérogénéité spatiale et temporelle des masses d'eau peuvent aussi être envisagées dans ce cadre.

4. AQUAREF

Les laboratoires des partenaires d'AQUAREF peuvent également être impliqués dans l'étude et la mise en place de contrôle qualité liés à l'échantillonnage. Au niveau national, des études techniques pilotées par AQUAREF sur la fiabilité des conditions de conditionnement des échantillons, des vitesses de dégradation des substances pourraient être lancées.

AQUAREF pourrait notamment se charger d'études méthodologiques pour déterminer l'importance de tel ou tel contrôle métrologique :

- Problème de contamination (cf. conclusion de l'essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau souterraine pour les métaux [6])
- Essai de stabilité/dégradation pour des molécules émergentes et/ou molécules connues mais mal maîtrisées
- Procédures de rinçage des flacons
- Type de matériaux adapté aux substances à échantillonner

Des essais d'intercomparaison ciblés sur des problématiques spécifiques pourraient également être organisés par AQUAREF à la suite des essais sur les eaux de surface [11] et sur les eaux souterraines [6].

Le groupe national « prélèvement » qui réunit ces différents acteurs pourrait être le lieu privilégié d'échanges et de décisions sur ce thème.

Les contrôles qualité à mettre en place prioritairement

De façon générale, la réalisation de « blancs » devrait faire partie des contrôles à mettre en place prioritairement et à réaliser de façon régulière. Par exemple, des risques de contamination sur des éléments comme Zn ou Cu sont importants aux niveaux de qualité ciblés. Plusieurs « blancs » par semaine peuvent être envisagés. Les substances déjà mentionnées comme les phtalates et les HAP peuvent aussi être concernées par la réalisation de « blancs terrain ». D'ores et déjà, AQUAREF a proposé la mise en place de ces « blancs terrain » pour quelques substances dans les

documents techniques nationaux devant servir de base à la rédaction des futurs cahiers des charges des programmes de surveillance. Des retours d'expérience sur la mise en place de ces contrôles par les prestataires seront nécessaires. L'élargissement à d'autres substances devra également être étudié.

Des doubles des opérations d'échantillonnage, planifiés par les gestionnaires des programmes de surveillance, compilés et exploités par AQUAREF pourraient également être envisagés à court ou moyen terme. Ils permettraient de disposer de nombreuses données sur la variabilité globale des mesures.

Effort à consacrer à la réalisation de contrôles qualité

L'effort à consacrer à l'application de contrôles qualité liés à l'échantillonnage devrait être proportionné aux enjeux des campagnes. La norme ISO 5667-14 [1] préconise qu'environ 2% des efforts consacrés à l'analyse soit consacré aux contrôles qualité « échantillonnage ». Cet effort devra être ciblé en fonction des substances et des risques potentiels

5. Bibliographie

- [1] 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, ISO.
- [2] NORDTEST SAMPLER CERTIFICATION - SCHEME HANDBOOK VERSION 1-0 (2005), Nordic Innovation Center.
- [3] Doug Johnston – “EPA Guidelines – Regulatory Monitoring and Testing – Groundwater sampling – June 2007”.
- [4] FD ISO 6107-2 (2006) : Qualité de l'eau – Vocabulaire – Partie 2, AFNOR.
- [5] NF EN ISO 5667-3 - Qualité de l'eau - Echantillonnage — Partie 3: La conservation et la manipulation des échantillons d'eau - AFNOR
- [6] Ghestem J.P., Fiscaro P., Champion R. (2009) – Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR (http://www.aquaref.fr/publications_prelevements)
- [7] Circulaire DCE 2007/23 : définition des « normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau.
- [8] 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.
- [9] GHESTEM JP, LACHENAL J. (2008), Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux : synthèse bibliographique, BRGM/RP-56885-FR.
- [10] GHESTEM JP (2009), Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM/RP-57922-FR.
- [11] Essai d'intercomparaison sur l'échantillonnage en eau de surface. www.ineris.fr/eil/documents/R_07_16167B_MEDAD_Essai_National_Site.pdf



Centre scientifique et technique
Service Métrologie, Monitoring, Analyse
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34