RECOMMANDATIONS POUR GARANTIR LA QUALITE DES DONNEES DE SURVEILLANCE PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF

Outils émergents

JP. Ghestem, A. Togola (BRGM),
S. Lardy-Fontan, N. Guigues (LNE), C. Tixier (IFREMER),
A. Larose, C. Miège (IRSTEA)
Avril 2016

Programme scientifique et technique
Année 2015

Document final

En partenariat avec

Avec le soutien de ONEMA et de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015.

Auteur (s) :

JP. GHESTEM, BRGM
jp.ghestem@brgm.fr

A. TOGOLA, BRGM
a.togola@brgm.fr

S. LARDY-FONTAN, LNE
Sophie.lardy-fontan@lne.fr

N. GUIGUES, LNE
Nathalie.guigues@lne.fr

C. TIXIER, IFREMER
c.tixier@ifremer.fr

A. LAROSE, IRSTEA
a.larose@irstea.fr

C. MIEGE, IRSTEA
c.miège@irstea.fr

Les correspondants

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

Etablissement : JP Ghestem, BRGM, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document : JP. Ghestem, A. Togola, S. Lardy-Fontan, N. Guigues, C. Tixier, A. Larose, C. Miège – Recommandations pour garantir la qualité des données de surveillance par échantillonnage passif – Rapport AQUAREF 2015 – 45 p

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

GLOSSAIRE **7**

1. INTRODUCTION/CONTEXTE **8**

2. ROLES ET RESPONSABILITES DANS LA CHAINE DE MESURE **10**

2.1 Le pilote 11

2.2 Le laboratoire 12

3. RECOMMANDATIONS TECHNIQUES **13**

3.1 Personnel 13

3.2 Développement de la méthode 13

3.2.1 Caractéristiques d'extraction 14

3.2.2 Effets de matrice 14

3.3 Performance des méthodes 14

3.3.1 Limite de quantification 15

3.3.2 Exactitude 16

3.3.3 Incertitude 18

3.4 Contrôles Qualité 19

3.4.1 Au Laboratoire 20

3.4.2 Sur le terrain 22

4. RECOMMANDATIONS ORGANISATIONNELLES **24**

4.1 Documentation 24

4.2 Echanges client - Pilote - laboratoire 24

4.3 Traçabilité documentaire 25

4.4 Rapport sur les résultats 26

5. AUTRES RECOMMANDATIONS **28**

5.1 Paramètres complémentaires 28

5.2 Propositions concernant l'Echange de données 28

6. CONCLUSION **32**

7. BIBLIOGRAPHIE **33**

Liste des annexes :

ANNEXE 1 : Synthèse des principales recommandations sous forme de tableau 35

ANNEXE 2 : Exemple de contenu de protocole technique pour l'échantillonnage passif 39

ANNEXE 3 : Fiche terrain 41

RECOMMANDATIONS POUR GARANTIR LA QUALITE DES DONNEES DE SURVEILLANCE PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF

JP. GHESTEM, A. TOGOLA, S. LARDY-FONTAN, N. GUIGUES, C. TIXIER, A. LAROSE, C. MIÈGE

RESUME

Ce rapport rédigé dans le cadre du programme de travail d'AQUAREF pour l'année 2015 propose des recommandations pour garantir la qualité des données de surveillance par échantillonnage passif.
Ce type d'échantillonnage pourrait dans l'avenir être utilisé en contexte réglementaire et il est indispensable de démarrer des réflexions sur les outils, processus permettant d'assurer la fiabilité de ces données.
Le rapport propose tout d'abord une organisation de la chaine des responsabilités entre :

- le client ou commanditaire,
- un pilote en charge du contact avec le client, des opérations d'échantillonnage et de la restitution du résultat final,
- et le laboratoire qui serait en charge de la partie analytique sur l'outil d'échantillonnage passif transmis par le pilote.

Cette organisation n'est qu'un exemple. D'autres organisations sont possibles pour autant qu'elles précisent bien les différents rôles et responsabilités identifiées.

Sur la base de ce schéma des recommandations sont faites sur :

- les aspects techniques (validation de méthodes, estimation des limites de quantification, contrôles qualité) au laboratoire ou sur le terrain,
- sur les aspects organisationnels (traçabilité, documentation, rapport).

Des propositions sont également faites pour l'acquisition d'informations complémentaires sur les caractéristiques de la masse d'eau échantillonnée afin de prendre en compte le cas échéant ces paramètres pour l'estimation du résultat ou bien pour aider à l'interprétation des résultats.
Enfin, quelques propositions préliminaires sont faites concernant les scénarios d'échanges informatiques des données.

Mots clés (thématique et géographique) :
Échantillonnage passif, contrôles qualité, eau, échange de données

RECOMMENDATIONS TO ENSURE THE QUALITY OF PASSIVE SAMPLING DATA MONITORING
JP. GHESTEM, A. TOGOLA, S. LARDY-FONTAN, N. GUIGUES, C. TIXIER, C. MIEGE, A. LAROSE

ABSTRACT

The report prepared up within the AQUAREF program for 2015 provides recommendations to ensure the quality of passive sampling monitoring data.
This type of sampling method could in the future be used in regulatory monitoring, and it seems necessary to prepare the tools, procedure that will be able to ensure the reliability of such data.
The report first proposes an organization of the chain of responsibilities between:

- the customer,
- a pilot in charge of contacts with customer, sampling operations and of the the final report
- and the laboratory which would be in charge of the analytical part on the passive sampling tool transmitted by the pilot.

This organization is considered as an example. Other organizations are possible, provided they specify the different roles and responsibilities identified.

Based on this scheme recommendations are proposed on:

- technical aspects (method validation, estimation of quantification limits, quality control) in the laboratory or in the field,
- the organizational aspects (traceability, documentation, report).

Proposals are also made for the acquisition of additional information on the characteristics of the water body to take into account some of these characteristics in the calculation of the result or to improve the interpretation of results.
Finally some preliminary proposals are made for scenarios on data exchange.

Key words (thematic and geographical area) :
Passive sampling, quality control, water, data exchange

GLOSSAIRE

EP : échantillonneur passif

SPMD : membranes semi perméables (Semi-Permeable Membrane Device)

LDPE : membranes polyéthylène faible densité (Low Density PolyEthylene membrane)

SR : membranes en silicone polydiméthylsiloxane

POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler

DGT : Diffusive Gradient in Thin film

AQ : assurance qualité

CQ : contrôle qualité

LQ : limite de quantification

PAQ : plan d'assurance qualité

1. INTRODUCTION/CONTEXTE

La surveillance réglementaire actuelle des masses d'eau, notamment dans le contexte de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau, repose sur des échantillonnages ponctuels suivis d'analyses en laboratoires. Aujourd'hui, ces échantillonnages et analyses sont en grande majorité effectués dans le cadre de systèmes d'assurance qualité (agréments, accréditation, …).

Les méthodes d'échantillonnage passif (EP) présentent des avantages par rapport aux échantillonnages ponctuels (préconcentration, meilleure représentativité sur une période donnée, pour certains outils réduction des contaminations potentielles). Elles sont donc de plus en plus étudiées et la question de leur mise en application dans un contexte réglementaire se pose [14]. Pour une telle application, des difficultés techniques sont encore à résoudre mais il est également nécessaire d'anticiper les besoins en termes d'assurance et de contrôle qualité afin d'assurer à termes la qualité, la fiabilité des données bancarisée au même titre que celles des données actuelles (échantillonnage ponctuel).

En 2013, AQUAREF avait entamé la réflexion sur l'assurance qualité pour l'échantillonnage passif à travers les exemples d'accréditation au niveau européen et les possibilités d'accréditation au niveau national [13].

L'objectif de ce rapport, rédigé dans le cadre de la programmation AQUAREF 2015, est de proposer des recommandations d'assurance et de contrôle qualité pour des campagnes d'échantillonnage passif dans un contexte de surveillance de type règlementaire. Les opérations de terrain et de laboratoire sont traitées de façon distincte mais des recommandations sont faites pour assurer une bonne coordination entre ces deux étapes. Ce rapport aborde également les besoins en termes de bancarisation des données.

Les principaux outils d'échantillonnage passif qui font l'objet de cette note sont les outils les plus couramment décrits dans la littérature (DGT, POCIS, SPMD, SR, LDPE, Chemcatcher). Si des outils moins courants et en phase de développement étaient utilisés, des études de faisabilité, de validation incluant la partie exposition sur le terrain devraient être menées en plus de la validation de méthodes en laboratoire.

La notion d'assurance qualité recouvre l'ensemble des dispositions techniques et organisationnelles qui permettent de garantir la qualité d'une prestation. Actuellement, le principal référentiel utilisé par les laboratoires et les équipes d'échantillonnage est le référentiel d'accréditation NF EN CEI 17205 [1]. Cette norme a servi de trame à la rédaction du rapport. Toutes les exigences ne sont pas reprises. Seules les spécificités liées à l'échantillonnage passif sont abordées. Il n'existe pas, en France et à l'heure actuelle, d'accréditation ou d'agrément du ministère en charge de l'environnement pour l'échantillonnage passif.

Une norme internationale reprise en norme française, parue en 2011, définit des exigences relatives à l'échantillonnage passif. Il s'agit de la norme *NF EN ISO 5667-23 - Qualité de l'eau- Échantillonnage Partie 23 : Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface [2].* Cette norme aborde de façon très large l'échantillonnage passif depuis les principes, les règles de déploiement et d'analyse jusqu'au calcul et au rapport d'essai final. Cette norme est transverse et a pour objectif d'être compatible avec les différents outils d'échantillonnage passif. Elle aborde également quelques aspects d'assurance qualité qui sont pour la plupart repris dans ce document. Mais l'objectif de ce travail est de compléter, préciser ces exigences et d'insérer ces exigences dans un schéma plus global dont l'objectif est d'être utilisé dans le cadre des programmes de surveillance nationaux.

En France, les EP ont principalement été mis en œuvre par des équipes de recherche en partenariat par exemple avec des agences ou des offices de l'eau.

Ce document se place dans un cadre de transfert vers des laboratoires ou bureaux d'étude prestataires. Il prend donc en compte et adapte les exigences actuelles auxquelles sont soumis ces prestataires dans le cadre de la surveillance réglementaire.

Compte tenu de la « nouveauté » de ces outils notamment dans un cadre réglementaire et d'assurance qualité, certains outils ou recommandations techniques du document ne sont pas encore totalement disponibles ou aboutis. Ils seront précisés dans les années à venir notamment via de futures formations sur l'échantillonnage passif ou via des documents techniques spécifiques des différents outils. Le présent document a donc vocation à évoluer.

L'annexe 1 présente de façon résumée les recommandations du document.

2. ROLES ET RESPONSABILITES DANS LA CHAINE DE MESURE

Les mesures par échantillonnage passif impliquent une organisation légèrement différente de l'organisation des mesures sur eau par échantillonnage ponctuel.
Leur mise en œuvre implique une coordination et une communication renforcée entre les différents acteurs concernés (personnel des laboratoires et personnel sur le terrain) notamment concernant les étapes 1, 2, 3, et 4 des étapes présentées à l'illustration 1.
Ce guide ne traitera pas des aspects liés à la « qualification des données » qui recouvrent au niveau national des concepts liés au processus de bancarisation. Ces notions seront à aborder de façon globale y compris pour les données classiques d'échantillonnage ponctuel. Des actions AQUAREF sont prévues en 2016 et 2017 sur ce point. La « qualification » des données au niveau du laboratoire ou de l'organisme en charge de l'échantillonnage relève du respect des processus d'assurance et de contrôles qualité décrits dans ce document.

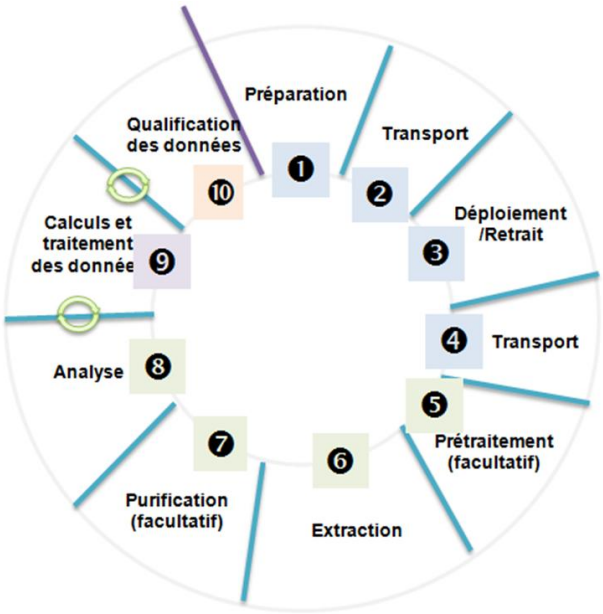


Illustration 1 : Illustration du processus de mise en œuvre EP« EP clock ». (adapté d'après Devita et al.1998 [3])

Le mode d'organisation de la chaîne de mesure est important : il détermine les rôles et responsabilités de chaque organisme impliqué dans ce processus complexe. En effet, la détermination de la concentration finale dans le milieu nécessite, à la fois des données issues du laboratoire (principalement la quantité mesurée dans l'outil) mais aussi des données relatives à l'échantillonnage comme par exemple la durée d'exposition ou les paramètres physico chimiques in situ (notamment température, conditions hydrodynamiques, …). Par ailleurs, le rôle du laboratoire dans la connaissance, la maitrise de l'outil d'échantillonnage passif est déterminant et plus délicat que le simple rôle dans le choix d'un flaconnage adapté pour un échantillonnage ponctuel classique.

Un schéma d'organisation simplifié de la chaîne de mesure EP est proposé afin de :

- se rapprocher des modes d'organisation actuels de la surveillance réglementaire des masses d'eau,
- prendre en compte les modes d'organisation éprouvés notamment dans le cadre de la mise en œuvre des EP dans la surveillance de la qualité de l'air.
- considérer certains modes d'organisation déjà mis en place pour une surveillance par EP (notamment dans les DOM).

Il repose sur l'intervention de deux entités distinctes : la première dite « Pilote » et la seconde dite « Laboratoire ». Le « client » est l'organisme qui sollicite une surveillance de site par échantillonnage passif.

Ce schéma ne doit pas être considéré comme le seul mode d'organisation possible. Il s'agit d'un exemple qui permet à la fois de lister les rôles et responsabilités importants pour la mise en place d'une surveillance par EP et de les attribuer à 2 entités. D'autres types d'organisation basés sur des répartitions différentes des rôles et responsabilités sont envisageables. Les recommandations de ce document devront leur être adaptées.

2.1 LE PILOTE

Le pilote peut être un bureau d'études (ou éventuellement une agence ou un office de l'eau réalisant les opérations d'échantillonnage).
Il officie en tant que« Chef de projet ». Il est ainsi responsable de la coordination et de la communication entre les différents acteurs concernés (personnel des laboratoires et personnels sur le terrain).

Le pilote :

- discute avec le « client » et analyse son besoin. Cette étape est importante pour l'échantillonnage passif compte tenu de la diversité des outils et des modes d'utilisation de ceux-ci.
- doit être capable de conseiller le client sur la base d'une bonne maîtrise et d'une bonne connaissance des principes des EP (principes généraux des EP, avantages et limites, choix des EP, durées de déploiement, contrôles qualité, influence des conditions du milieu sur l'étalonnage, la fraction échantillonnée,…),
- réalise des pré-visites de terrain, avec le client, afin d'étudier la faisabilité de mise en œuvre d'EP. En effet, le déploiement des outils sur le terrain nécessite une adaptation importante à la configuration du site et aux contraintes liées au déploiement *in situ* pendant une période de temps pouvant atteindre plusieurs semaines,
- rédige un plan d'assurance qualité PAQ,
- met en place les outils sur le site, assure la traçabilité de toutes les opérations « terrain » et renvoie au laboratoire les outils exposés (il maitrise les conditions d'exposition dans le milieu, les contraintes et les règles de déploiement sur le terrain et les règles d'assurance et contrôle qualité qui sont liées),

- traite avec le « laboratoire » pour les aspects analytiques. Il lui précise la prestation attendue sur la base des besoins du client, notamment en termes de type d'outil et de paramètres à analyser, des performances minimales requises, des contrôles qualité à mettre en place,
- définit avec le « laboratoire » les responsabilités concernant le transport des échantillons entre la station et le laboratoire d'analyse,
- se charge des calculs des concentrations moyennes intégrées dans l'eau sur la durée d'exposition et est capable de porter un regard critique sur les résultats et leur représentativité (notamment utilisation et limites des coefficients d'étalonnage des outils).
- valide et envoie le rapport final au client qui inclut le rapport du laboratoire

En lien avec l'illustration 1, le pilote est responsable des étapes 3 et 9 et contribue aux étapes 1, 2 et 4.

2.2 LE LABORATOIRE

Le laboratoire :

- a la connaissance et la maîtrise des différents types d'outils (principes généraux, avantages et limites, adéquation entre les substances à rechercher et les outils, méthodes d'analyse, de conditionnement, de stockage associées),
- est en charge de la fourniture des outils au « pilote ». Dans ce cadre, il met en œuvre, en fonction des types d'outils, les conditionnements nécessaires (lavages, dopage en PRC, …) avant l'utilisation sur le terrain.
- est responsable des consignes liées à manipulation au conditionnement des EP sur site, à l'étiquetage, aux conditions de transport,
- réalise les analyses et en garantit la qualité (assurance et contrôle qualité),
- envoie un rapport contenant les résultats de mesures (en quantité par outil) pour chaque couple substance/outil y compris les contrôles qualité adaptés.

Ces étapes recouvrent les étapes 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 de l'illustration 1.

3. RECOMMANDATIONS TECHNIQUES

Afin de garantir la qualité des données de mesure, il est recommandé que les opérateurs et principalement le laboratoire appliquent pour les méthodes d'analyse instrumentale, les mêmes exigences que celles requises pour les méthodes classiques et notamment les exigences relatives à l'accréditation (traçabilité, validation, caractérisation des performances, …). Cette recommandation est faite par analogie avec les exigences actuelles concernant la surveillance réglementaire. Cependant, dans une phase transitoire (avant une diffusion large des pratiques d'échantillonnage passif) un prestataire suivant les recommandations du document mais n'étant pas accrédité selon la norme NF EN ISO17025 [1] pourrait participer à des opérations d'échantillonnage passif.

Dans la suite de ce chapitre, l'hypothèse est faite que les outils d'échantillonnage passifs utilisés ont été largement étudiés dans la littérature est qu'il n'est pas nécessaire de démontrer de nouveau leur validité. Il importe toutefois, pour le pilote notamment, de connaître les avantages et limites de ces outils [14].

3.1 PERSONNEL

Le personnel « pilote » impliqué dans des études mettant œuvre des EP doit posséder une expérience de projets d'études impliquant des contaminants. En effet, l'utilisation des EP est complexe et nécessite des compétences en gestion de projet, une certaine organisation, un calendrier précis, de la coordination et la mise en place de contrôles qualité. Le personnel du laboratoire doit connaître et maîtriser les méthodes d'analyse de-traces.

Le personnel de terrain ou de laboratoire mettant en œuvre les EP doit être qualifié et avoir pris connaissance de guides ou documents spécifiques aux EP. Des documents, fiches méthodes sont disponibles sur le site www.aquaref.fr.

Les méthodes et outils d'échantillonnage passif présentent une complexité supérieure aux méthodes d'échantillonnage ponctuel et d'analyse. Une formation, habilitation spécifique est nécessaire à la fois pour l'échantillonnage l'analyse et la détermination des concentrations dans le milieu.

Les principaux rôles du pilote et du laboratoire sont présentés en 2.1 et 2.2.

3.2 DEVELOPPEMENT DE LA METHODE

Avant la validation de la méthode (détermination des caractéristiques de performance et vérification de leur conformité avec des objectifs fixés) puis sa mise en application en routine, le laboratoire doit développer la méthode, se

l'approprier et finaliser ce développement par la rédaction d'un mode opératoire qui servira pour la validation de la méthode. Au cours de cette phase de développement les deux points suivants sont plus particulièrement à étudier dans le cas des échantillonneurs passifs. Ils s'ajoutent aux autres étapes classiques de développement d'une méthode d'analyse (étalonnage, blancs, …).

Pour les EP utilisant des PRC (Performance Reference Compound), les vérifications, validations suivantes s'appliquent aux analytes ciblés et aux PRC.

3.2.1 CARACTERISTIQUES D'EXTRACTION

Un outil EP a accumulé après exposition sur le terrain certains analytes d'intérêt. Une des principales étapes de la méthode au laboratoire est donc l'étape d'extraction des analytes de l'EP. Cette étape doit être précisément optimisée et caractérisée.
Le laboratoire doit donc valider les conditions d'extraction pour chaque couple substance/EP sélectionné. Il s'agit de vérifier que le protocole d'extraction est maîtrisé par le laboratoire. Cette phase d'extraction est plus ou moins complexe en fonction des outils.

Pour les outils de type DGT spécifique des métaux, il n'est pas demandé une caractérisation spécifique de l'extraction de la résine sur laquelle les métaux sont piégés. Il est par contre demandé une vérification globale de la maîtrise de la méthode (cf. 3.3.2). Cette vérification permet une vérification indirecte de l'étape d'extraction.

Pour les molécules organiques, la mise en place de protocoles similaires à celui décrit pour les DGT peut être complexe. En conséquence il est au minimum demandé une vérification de l'extraction par dopage de la phase réceptrice.

3.2.2 EFFETS DE MATRICE

Les extraits obtenus après l'étape d'extraction sont parfois complexes. Les effets de matrice liés à l'analyse de ces extraits doivent être vérifiés et maîtrisés par le laboratoire (traceurs internes, dilution, ajouts dosés, adaptation de la matrice des étalons, …).

3.3 PERFORMANCE DES METHODES

Comme pour les méthodes d'échantillonnage et d'analyse « classiques », les méthodes liées à l'utilisation d'EP doivent être non seulement bien décrites mais également caractérisées notamment en termes de performance.

L'évaluation des performances de la méthode ne peut se faire qu'une fois la méthode complétement développée et la rédaction d'un mode opératoire

définissant les caractéristiques de la méthode depuis l'extraction jusqu'au calcul du résultat final.

Certains essais utilisés lors de cette évaluation initiale des performances de la méthode devront être réalisés régulièrement par la suite dans le cadre de la mise en place de contrôles qualité.

Les paragraphes suivants concernent essentiellement le laboratoire, hormis l'estimation de la LQ « milieu » à partir de la LQ « laboratoire ».

3.3.1 LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification d'une méthode par échantillonnage passif intègre :

- la détermination d'une limite de quantification « laboratoire » (en quantité dans l'outil)
- la conversion de cette limite de quantification en limite de quantification dans le milieu (LQ « milieu ») exprimée principalement en µg/l (ou ng/l). Cette conversion tient compte notamment de la durée d'exposition mais aussi d'un coefficient de calibration de l'outil adapté au milieu considéré.

La limite de quantification dans le milieu doit donc impérativement être fournie en faisant référence aux paramètres ou hypothèses utilisés pour la calculer.

LQ « laboratoire »

La limite de quantification au laboratoire est fonction :

- de la limite de quantification instrumentale de la technique analytique utilisée,
- des blancs du laboratoire,
- des blancs de l'outil,

En France, l'estimation de la limite de quantification des méthodes d'analyse dans le domaine de l'eau est le plus souvent réalisée suivant la norme NF T90-210 [4] qui demande la vérification expérimentale que la limite de quantification pré-estimée respecte des critères d'exactitude définis.

Compte tenu du caractère nouveau de ces outils et de la relative complexité des essais qui seraient à réaliser, la validation de la LQ des EP pourrait dans un premier temps ne pas être exigée comme devant suivre la stricte application de la norme NF T90-210 [4]. Ainsi, il pourrait être demandé, au moins dans une phase de transition, avant une application généralisée et en routine de ces outils :

- que la méthode d'analyse instrumentale soit validée suivant la norme NF T90-210 [4], notamment la limite de quantification
- que la limite de quantification relative aux EP (en quantité sur l'outil) soit déterminée par l'exploitation d'un minimum de 10 blancs dans des

conditions de fidélité intermédiaire. Les quantités obtenues pour ces blancs sont exploitées de la façon suivante pour la LQ :

LQ= moyenne obtenue sur les blancs +10*écart-type sur les blancs

Les plans d'essais de la norme NF T90-210 [4] peuvent également être appliqués si le laboratoire le souhaite.

Pour certains EP et pour certains analytes, la contamination des EP lors de leur fabrication peut contribuer de façon significative aux blancs de la méthode et donc à l'estimation de la limite de quantification. Les effets « lots » peuvent être importants (par exemple pour les outils DGT). Il importe donc que le laboratoire prenne en compte ce facteur dans le choix des EP utilisés pour estimer les blancs et donc la limite de quantification (notamment blancs réalisés en faisant varier les lots de DGT utilisés dans le cas où on souhaite définir une LQ valable pour plusieurs lots). Une fois la LQ validée, le laboratoire devra mettre en place des procédures d'acceptation des nouveaux lots incluant un critère relatif à la LQ (par exemple, vérification régulière que les blancs obtenus sur les lots d'EP restent « conformes » aux blancs obtenus pour l'étude de la LQ ci-dessus).

La Norme NF EN ISO 5667-23 [2] propose une méthode d'estimation d'une limite de détection basée sur une exploitation des blancs.

LQ « milieu »

La limite de quantification « laboratoire » est fournie au pilote par le laboratoire. Celui-ci fait l'hypothèse d'une exposition d'un outil dans le milieu étudié pendant la durée et avec les conditions d'exposition de son étude et utilise la LQ laboratoire pour estimer une LQ équivalente dans le milieu à partir des constantes d'étalonnage de l'outil, de la même façon qu'il le fera avec les futurs résultats obtenus sur les outils exposés.

Les hypothèses faites pour estimer cette LQ « milieu » devront être précisément expliquées au client. Si des conditions d'exposition différentes notamment en termes de durée sont utilisées pour l'étude, cela doit se traduire par des limites de quantification spécifiques pour chaque durée.

3.3.2 EXACTITUDE

La notion d'exactitude recouvre les notions de fidélité (répétabilité, reproductibilité intralaboratoire) et de justesse (exprimée en termes de biais, écart par rapport à une valeur de référence). Ces notions peuvent s'appliquer à la méthode dans son ensemble intégrant la partie terrain ou bien de façon plus simple ne concerner que l'exactitude de la méthode du laboratoire.

Au laboratoire, compte tenu du caractère nouveau de ces outils et de la lourdeur des essais potentiellement à réaliser, les recommandations ci-dessous ne suivent pas les exigences actuelles de l'accréditation et notamment le respect de la norme NF T90-210 [4]. Ces recommandations permettent cependant d'apporter au laboratoire des éléments importants sur les performances de sa méthode.

Justesse

Il n'existe pour l'instant que très peu voire pas d'outils de contrôles externes de la justesse comme des matériaux de référence ou des essais interlaboratoires (cf 3.4). Les estimations de la justesse de la méthode se font donc principalement via des protocoles intralaboratoires.

Ces protocoles consistent en l'évaluation de taux de récupération (TR exprimé en %) des analytes à partir de solutions ou de matériaux dopés.

$$TR = \frac{c \text{ ou } q_{mesurée}}{c \text{ ou } q_{dopage}} * 100$$

Avec
TR : taux de récupération en %
C ou q mesurée : concentration ou quantité mesurée à partir de l'EP
C ou q dopage : concentration ou quantité de dopage.

Idéalement il est recommandé de réaliser une estimation de taux de récupération par exposition des outils en milieu contrôlé (flacons, cuves, canaux contrôlés en agitation, température et concentration de l'analyte). Cependant en fonction des outils ces protocoles peuvent être plus ou moins complexes. Ils sont classiquement utilisés pour les DGT par exemple [15][16]. Dans ce cas, les taux de récupération sont évalués comme un rapport de concentration, la concentration mesurée résultant de l'application des équations de calibration de l'EP.

La recommandation d'application de taux de récupération en milieu contrôlé s'applique uniquement à l'outil DGT pour l'instant En effet, elle peut s'avérer difficile à mettre en œuvre notamment dans le cas de contaminants hydrophobes. Toutefois elle est applicable potentiellement à d'autres outils.

Dans les cas où des essais en milieu contrôlé ne sont pas réalisables, l'estimation de taux de récupération à partir de dopage de l'EP est recommandée. Dans ce cas, il s'évalue par le rapport de quantités (quantité de dopage sur quantité retrouvée).

Si les équations d'étalonnage sont correctes et que le protocole s'est déroulé normalement, les taux de récupération sont en général compris entre 90 et 110%. En conséquences il n'est en général pas nécessaire de définir un facteur de correction de type rendement. Le taux de récupération n'a pas à être estimé de façon systématique. Il doit être estimé au moment de la mise en place de la méthode au laboratoire afin de vérifier que le laboratoire maîtrise l'ensemble du protocole d'élution et d'analyse. Il sera ensuite réalisé soit régulièrement soit en cas de changement important sur le protocole ou en cas de problèmes.

Une exploitation régulière de ces essais permet une estimation de la reproductibilité interne du laboratoire.

Remarque : dans le cas des DGT, les équations de calibration intègrent déjà un facteur de correction destinés à prendre en compte l'extraction plus ou moins complète des composés de la résine. Dans le raisonnement ci-dessus, le taux de récupération est à considérer en prenant en compte ce facteur d'élution dans les calculs.

Fidélité

Afin d'estimer les paramètres de fidélité de la méthode, il est recommandé de réaliser des réplicats au laboratoire intégrant l'application de la totalité du mode opératoire. Ces réplicats pourront être réalisés en partant d'EP ayant été préalablement dopés ou bien d'EP ayant été exposés en milieu contrôlé (cf ci-dessus). L'écart-type de ces réplicats donnera suivant les plans d'essais réalisés une estimation de la répétabilité ou de la reproductibilité interne du laboratoire.

3.3.3 INCERTITUDE

La fourniture des incertitudes de mesure avec les résultats est de plus en plus demandée dans le domaine des analyses environnementales et l'estimation des incertitudes est une exigence pour les laboratoires accrédités.
Dans le domaine de la surveillance par échantillonnage ponctuel, il n'existe qu'exceptionnellement des estimations d'incertitude incluant les étapes d'échantillonnage. Les seules incertitudes qui sont parfois disponibles sont les incertitudes du laboratoire.

Laboratoire

Le laboratoire estimera une incertitude sur la quantité dans l'outil (en ng ou µg) en utilisant principalement l'incertitude de mesure qu'il aura déterminée pour la méthode d'analyse instrumentale utilisée. L'incertitude devra tenir compte des étapes d'extraction et d'élution.

Le laboratoire pourra également exploiter les éléments obtenus dans ses études de fidélité et d'exactitude incluant les EP (cf 3.2.4 et la norme NF ISO 11352)

Terrain

L'estimation de l'incertitude sur le résultat d'échantillonnage passif recouvre :

- l'incertitude liée à la détermination au laboratoire de la quantité fixée sur l'outil (cf 3.3.1)
- l'incertitude supplémentaire liée aux conditions du milieu.
- l'incertitude liée à l'application de la méthode de calculs et au choix des constantes des modèles (équations d'étalonnage, coefficient de partage, taux d'échantillonnage, ..).

Il n'est pas recommandé de fixer pour l'instant d'exigence d'estimation ou de rendu d'incertitude sur la concentration dans le milieu évaluée à partir d'EP. Le pilote devra cependant avoir mené une réflexion sur ce point notamment en utilisant la bibliographie et pourra fournir des ordres de grandeur d'incertitude utilisant soit les études bibliographiques soit ses propres données.

L'exploitation des réplicats « milieu » (3.4.2) donnera une estimation de la dispersion de la méthode incluant la contribution du terrain. Dans le cas d'une seule équipe appliquant les mêmes protocoles, ceci ne prend pas en compte les incertitudes liées aux modes de calcul et d'étalonnage.

Des références sur les incertitudes peuvent être trouvées dans Kreuzeder et al 2015. [5], Poulier et al 2014 [6] , Belles 2012 [7], Miège et al. 2010 [8], Buzier et al. [10].

3.4 CONTROLES QUALITE

Les méthodes d'échantillonnage passif doivent inclure des contrôles qualité (CQ) de la même manière que les méthodes d'analyse « classiques ».

Selon les objectifs et les besoins de l'étude, l'US Geological Suvey [11] recommande que le nombre de contrôles qualité à mettre en place soit au minimum de 10% du nombre total d'échantillons. Pour des raisons économiques, il n'est pas toujours possible de respecter ces recommandations. Cependant le

fait de ne pas mettre en place d'échantillons de contrôle qualité peut compromettre, tout ou partiellement, l'interprétation des résultats.

Il est recommandé que le laboratoire définisse le type, la fréquence et le mode de réalisation des contrôles qualité qui le concernent (cf ci-dessous). Il est aussi recommandé que la réalisation des contrôles qualité terrain et laboratoire soit discutée et planifiée par le pilote, le laboratoire en accord avec le client de l'étude.

Les contrôles qualités qui seront définis feront l'objet de la mise en place de critères d'acceptation et le cas échéant de cartes de contrôle.

3.4.1 AU LABORATOIRE

Contrôles de contamination

En raison de leur affinité forte pour certains analytes, les EP sont en effet particulièrement sujets au risque de contamination en laboratoire ou sur le terrain. Les principaux contrôles qualité sont relatifs à l'estimation des contaminations « parasites ». Ils consistent en la mise en place d'essais de type « blancs » sur tout ou partie de la méthode. Les résultats provenant des différents contrôles qualité permettent de déterminer les sources, l'ampleur et l'importance relative d'une telle contamination.

Les différents blancs associés aux EP peuvent concerner :

- **la fabrication :** ces blancs permettent de connaitre la contamination de l'outil lors de sa préparation. Ils sont souvent effectués en échantillonnant quelques outils au sein d'un lot.

- **le transport :** les blancs de transport sont souvent confondus avec les blancs de terrain, mais il existe une différence spécifique. En effet, les blancs de transport ne sont jamais exposés à l'environnement . Ainsi, ils représentent la contamination pendant le transport vers et depuis les sites d'étude. Si des PRC sont utilisés avec les EP, les blancs de transport doivent être dopés avec les mêmes PRC.

- **le laboratoire** : les blancs de laboratoire sont des EP non exposés qui sont extraits et analysés en même temps que les EP exposés sur le terrain. Ce type de blanc représente toute contamination/interférence susceptible d'être générée au cours des étapes de traitement et d'analyse des EP au laboratoire.

- **le terrain** (cf 3.5.2)

En outre, les blancs cités ci-dessus peuvent être complétés par les blancs des méthodes d'analyse classique (blancs réactifs, des blancs de l'instrument de mesure, …).

Il est recommandé de réaliser à chaque série d'analyse au moins un blanc EP « laboratoire ». Ce blanc inclut également la contribution liée à la fabrication des échantillonneurs et pas uniquement les contaminations liées au laboratoire lors de l'application de la méthode.
Pour certains outils (DGT par exemple) et en fonction des analytes ciblés et de leur sensibilité aux contaminations, il est recommandé de mettre en place également un « blanc fabrication » permettant de tester spécifiquement la qualité d'un nouveau lot d'EP avant son utilisation.

Les blanc « laboratoire » devront servir à vérifier ou réévaluer régulièrement la limite de quantification de la méthode estimée lors de la validation initiale de la méthode (cf § 3.3.1). La fréquence de réalisation des blancs sera adaptée en fonction des risques identifiés.

Contrôle de l'extraction

Il est recommandé de mettre en place des étalons internes ou traceurs organiques (substances marquées) pour tous les échantillons EP et pour tous les outils hormis pour les métaux (en fonction des outils les ajouts d'étalon ou de traceurs peuvent se faire à différents niveaux du protocole de mesure). Cette recommandation n'est pas spécifique de l'analyse d'EP.

Contrôle de l'exactitude

Il est recommandé que le laboratoire définisse une fréquence de contrôles des paramètres de fidélité et de justesse tels qu'ils sont présentés au paragraphe 3.3.2 (réalisation de réplicats et de taux de récupération).

Contrôles qualité externes

Pour l'instant, très peu d'outils de contrôles qualité externes sont disponibles pour les méthodes d'échantillonnage passif. Il n'existe par exemple aucun matériau(x) de référence certifié(s). Certaines comparaisons interlaboratoires organisées par des OCIL (Organisateurs de comparaisons interlaboratoires) ou plus exploratoires (ex AQUAREF, NORMAN) existent mais sont peu fréquentes. Il s'agit par exemple des comparaisons interlaboratoires QUASIMEME (mises en place pour le silicone notamment).

Quand ces outils de contrôle externe existent il est recommandé de les utiliser.

3.4.2 SUR LE TERRAIN

Contrôles de contamination

Il est recommandé de réaliser régulièrement des blancs « terrain ». Idéalement, ces blancs sont déployés sur chaque station. En pratique dans un contexte de surveillance réglementaire ceci est peu réaliste. La fréquence de réalisation de ces blancs devra être adaptée en fonction des risques identifiés pour l'EP ou les analytes considérés. La détermination de cette fréquence est du ressort du « pilote ». Il pourra par exemple prendre en compte :

- les objectifs et les enjeux de l'étude et les utilisations prévues des données : examen préalable, conformité, comparaison avec d'autres résultats d'études.
- les composés ciblés : certains sont plus sujets à des contaminations que d'autres.
- les méthodes analytiques utilisées : des méthodes plus sensibles sont susceptibles d'être davantage exposées à la contamination.
- la connaissance historique des analytes cibles et de la contamination.
- l'objectif en termes de qualité des données.
- le nombre et les caractéristiques des stations.

Les EP pour la réalisation de blancs de terrain sont stockés transportés vers les sites de déploiement dans des contenants isothermes selon les spécifications de l'EP. Ces EP sont ensuite exposés à l'air pendant la courte période de mise en place des outils dans le milieu puis transportés au laboratoire pour analyse.
Les blancs de terrain combinent l'estimation de la contamination :

- pendant le transport vers et à partir des sites d'étude,
- par les contaminants de l'air
- par l'opérateur durant les périodes de déploiement et de récupération,
- pendant le stockage, le traitement et l'analyse.

Ces blancs ne sont donc pas représentatifs que de la contamination liée aux étapes de terrain. Seule la comparaison avec les blancs « laboratoire » peut apporter une information spécifique sur la contamination liée aux étapes de terrain et de transport. En conséquence, il est recommandé de veiller à la réalisation de blancs « laboratoire » en parallèle de la réalisation de ces blancs « terrain ».

Si des PRC sont utilisés, les EP servant à la réalisation des blancs de terrain doivent également être dopés avec ces PRC.

Ces blancs ne sont pas utilisés pour estimer les LQ (cf blancs laboratoire). Ils peuvent cependant être utilisés afin de vérifier que les opérations de terrain ne contaminent pas l'échantillon et qu'elles permettent de garantir la LQ qui aura été déterminée au laboratoire. Ils ne sont pas utilisés pour corriger les résultats. En cas de fortes contaminations observées sur les blancs « terrain », les résultats de l'étude pourront être invalidés ou bien une réévaluation de la LQ de l'étude devra être réalisée.

Note : des informations complémentaires sont disponibles dans ICES 2012 [12].

Réplicats

La réalisation de réplicats d'exposition d'EP sur le terrain permet d'obtenir des informations sur la répétabilité des mesures en conditions « réelles ». Il n'est pas proposé de réaliser ces réplicats de façon systématique sur chaque site. La pertinence de ces réplicats ainsi que leur fréquence doit être évaluée par le pilote notamment au moment de la conception du programme de mesure.

Contrôles qualité externes

Pour le pilote les contrôles qualité externes peuvent recouvrir:

- la participation à des exercices de déploiement sur site ayant pour objectif d'évaluer les pratiques
- la participation aux essais d'intercomparaison sur le calcul des concentrations moyennes intégrées (cf par exemple les essais QUASIMEME);

Si ces essais existent, il est recommandé d'y participer (se reporter au paragraphe spécifique au laboratoire).

4. RECOMMANDATIONS ORGANISATIONNELLES

4.1 DOCUMENTATION

La rédaction des protocoles techniques constitue un des règles de base de l'assurance qualité et notamment de la norme NF EN ISO 17025 [1]. Un mode opératoire doit donc être disponible :

- pour la mise en place sur le terrain
- pour l'analyse de l'échantillonneur
- Pour le calcul des concentrations dans l'eau

L'objectif de ce rapport n'est pas de décrire techniquement les méthodes, opérations à réaliser pour la manipulation des échantillonneurs passifs sur le terrain ou en laboratoire. Ce sera le rôle des guides, normes techniques spécifiques par outil. L'objectif est uniquement de lister, structurer les étapes élémentaires d'une opération d'échantillonnage passif afin d'assurer que tous ces points seront repris dans les documents qualité du pilote et/ou du laboratoire.

- Préparation de l'outil d'échantillonnage passif
- Stockage
- Transport (avant et après exposition)
- Déploiement
- Retrait
- Réception et stockage
- Analyse
- Calculs
- Rapport

Ces éléments sont précisés en annexe 2.

4.2 ECHANGES CLIENT - PILOTE - LABORATOIRE

En amont de l'étude, le pilote doit établir un échange avec le client afin de préciser le programme d'échantillonnage passif à mettre en œuvre. Cet échange doit permettre de préciser :

- les objectifs de l'étude (par exemple meilleure représentativité et/ou diminution des limites de quantification par rapport à un échantillonnage ponctuel),
- le type de stations,
- le type de phénomènes, variations environnementales à étudier,
- les paramètres à analyser,
- les niveaux de concentration ciblés (et les LQ à atteindre)
- les types d'échantillonneurs à déployer,

- les durées d'exposition envisagées,
- les contrôles qualité à mettre en œuvre
- …

Avant de faire une proposition technique au client, le pilote et le laboratoire doivent identifier ensemble l'outil à utiliser. Ils doivent discuter et échanger sur :

- les caractéristiques des outils et le choix du meilleur outil pour l'étude
- les limites de quantification
- l'utilisation ou pas de PRC
- les conditions de conditionnement, transport, stockage des EP
- le mode de rendu des résultats
- les contrôles qualité (type et nombre) à mettre en œuvre (blancs laboratoire, terrain, réplicats, …).
- …

4.3 TRAÇABILITE DOCUMENTAIRE

La traçabilité documentaire est un élément essentiel de la qualité des études d'échantillonnage passif. En effet, de très nombreux paramètres peuvent impacter les résultats et les interprétations. La traçabilité devra être assurée à toutes les étapes depuis la préparation des campagnes de mesure jusqu'à la restitution des données. Qu'il s'agisse des caractéristiques des outils, de celles de l'exposition sur le terrain ou de celles des techniques d'analyse et des méthodes de calcul, il est indispensable d'enregistrer les informations suivantes qui seront importantes dans la qualification, l'exploitation et l'interprétation des résultats. Pour cela, il est recommandé qu'un document/dossier d'enregistrement spécifique soit élaboré de type « Feuille de suivi Echantillonnage passif » incluant a minima les informations suivantes :

<u>Opérations de déploiement/retrait</u> : fiche terrain qui devra à minima inclure les items suivants

- Paramètres physico chimique de terrain à la pose et au retrait
    - pH, conductivité, température, turbidité, oxygène dissous, …
- Type de milieu : cours d'eau, plan d'eau, eau littorale, eau souterraine, source, ….
- Caractéristiques et référence de la station
- Agitation/circulation/débit : informations qualitatives ou quantitatives sur le débit, circulation pendant l'exposition
- Date et durée d'exposition
- Matériel d'exposition
- Mode d'exposition : position dans la masse d'eau, profondeur d'exposition
- Types d'outils déployés.
- Nombre d'outils déployés : duplicats, triplicats, …
- Blancs terrain réalisés : sur quel outil ? Nombre ?
- Commentaires divers

- Remarques sur l'aspect des échantillonneurs au retrait (présence de matières en suspension, biofilms, dégradation, hors d'eau, systèmes d'exposition ensablés, ..)
- Rinçage ou pas des outils sur le site.

En annexe, un modèle de fiche terrain adapté aux outils SPMD est proposé.

Après exposition cette fiche terrain peut être envoyée au labo mais elle doit surtout servir à faire le lien entre l'outil utilisé et le résultat fourni par le labo pour réaliser l'estimation de la concentration moyenne intégrée.

Au laboratoire, les principaux éléments de traçabilité sont les suivants :

- Types d'outils et caractéristiques précises
- Informations concernant la qualité des outils à réception
- Dossier de validation de la méthode par outil
- Contrôles qualité internes
- Contrôles qualité externes

Pour le pilote en charge du calcul de la concentration finale dans le milieu

- Méthode de calcul et éléments de traçabilité liés (éventuellement référence de la feuille de calcul utilisée).
- Constantes utilisées et leurs sources
- Correction des données et des constantes

4.4 RAPPORT SUR LES RESULTATS

Dans le schéma proposé en début de document, le laboratoire rendra un résultat en quantité dans l'outil et le pilote utilisera ce résultat pour calculer une concentration moyenne intégrée dans le milieu. Le laboratoire enverra un rapport d'analyse au pilote qui lui-même enverra un rapport au client. Il est recommandé que les éléments transmis par le « pilote » au client comportent également tous les éléments fournis par le laboratoire.

Que les résultats soient rendus sous forme électronique et sous forme de bulletin papier, les informations suivantes, en respectant les codifications du SANDRE si possible, devront être transmises pour chaque paramètre :

Pour le pilote (opérations d'échantillonnage)

- les références de la station
- les résultats des mesures sur site
- les périodes de déploiement : date et heure de début et de fin de déploiement ;
- l'identification des EP
- toute réserve émise au sujet de l'exposition

Pour le laboratoire

- l'identification des EP ;
- le type d'outil et les caractéristiques techniques indispensables (par exemple épaisseur du gel pour les DGT, surface exposée pour les EP de type membranes, …)
- la date et l'heure de réception des échantillons au laboratoire ;
- la température de l'enceinte à réception laboratoire;
- la date de mise en route du processus d'analyse (extraction, minéralisation) ;
- la méthode d'analyse ;
- les commentaires sur l'analyse
- le résultat de l'analyse de l'échantillon (en quantité dans l'outil);
- le résultat des contrôles qualités indispensables à l'exploitation des résultats de mesure des échantillons (blancs terrain ou blancs laboratoire par exemple)
- la limite de quantification (exprimée dans la même unité que le résultat)
- l'incertitude de mesure (avec un facteur d'élargissement k=2) ;
- l'unité du résultat ;
- toute réserve émise au sujet de l'analyse ;

Pour le pilote

Restitution et expression des concentrations moyennes intégrées :

- l'identification des EP (et des échantillons analysés par le laboratoire si codification différente)
- le résultat de l'analyse de l'échantillon en µg/l ou ng/l (il est indispensable que dans le rapport fourni au client apparaissent à la fois le résultat en quantité dans l'outil et le résultat en concentration dans le milieu);
- Correction par PRC : oui/non
- Version et numéro de version de la feuille de calcul si elle existe (sur la base de la mise à disposition de feuilles de calcul standardisées et communes à tous les laboratoires)
- Les données complémentaires ayant été utilisées pour le calcul de l'estimation de la concentration moyenne intégrée (température par exemple)
- L'incertitude sur le résultat (avec un facteur d'élargissement k=2) : facultatif ;
- L'unité du résultat ;
- Toute réserve émise au sujet du résultat.

5. AUTRES RECOMMANDATIONS

5.1 PARAMETRES COMPLEMENTAIRES

En parallèle de l'acquisition des données par échantillonnage passif sur les analytes d'intérêt, il parait nécessaire de faire l'analyse ou la mesure de paramètres « complémentaires ». Ces paramètres permettent de répondre au cas par cas aux besoins suivants :

- qualifier la qualité du déploiement des EP,
- qualifier la qualité physico-chimique du milieu et ses variations- notamment lorsque certains paramètres sont acquis à très haute fréquence) au cours du déploiement,
- vérifier l'applicabilité des constantes permettant de calculer les concentrations moyennes intégrées dans le milieu,
- corriger, le cas échéant, les constantes permettant de calculer les concentrations moyennes intégrées dans le milieu
- aider à la qualification et l'interprétation des résultats de mesure

Les paramètres suivants sont proposés :

In situ

- pH
- Température de l'eau
- Conductivité
- Turbidité
- Oxygène dissous
- Ordre de grandeur du débit ou état agitation du milieu

Au laboratoire

- Matières en suspension
- Carbone Organique dissous
- Paramètres majeurs (facultatif)

L'acquisition de ces paramètres est au minimum nécessaire au moment de la mise en place et du retrait des échantillonneurs.
Dans le cas des cours d'eau (et notamment pour les DGT), une mesure en continu de la température permet une évaluation fiable de la température moyenne du milieu. Si ce suivi en continu n'est pas possible pour tous les EP, il importe de recueillir des informations sur les variations de température lors de l'exposition afin d'estimer au mieux la température moyenne (elle permet de choisir au mieux le coefficient de diffusion pour les échantillonneurs DGT).

5.2 PROPOSITIONS CONCERNANT L'ECHANGE DE DONNEES

Les conditions d'échange de données ne font pas explicitement partie de recommandations techniques pour fiabiliser les données. Cependant elles

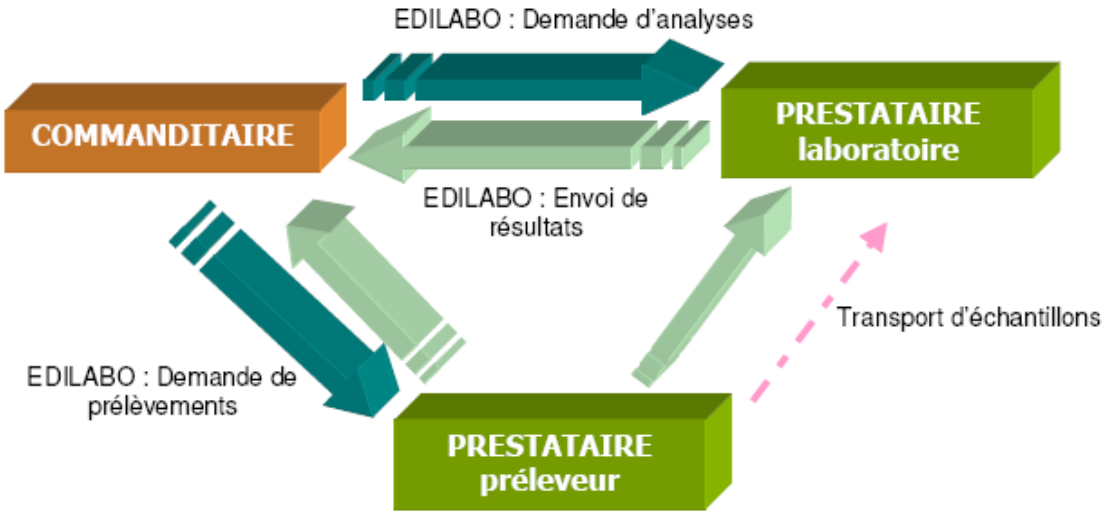
contribuent fortement à une bonne traçabilité et favorisent une exploitation fiable de ces données.

Pour une mise en œuvre suivant le schéma proposé dans ce document (Commanditaire-Pilote-Laboratoire) il sera nécessaire, de revoir les scénarios d'échange EDILABO (www.sandre.fr).D'autres schémas restent envisageables. Ils nécessiteront vraisemblablement la création de nouveaux champs SANDRE et des modifications plus ou moins importantes des scénarios d'échange EDILABO.

La base QUADRIGE [17](données sur les eaux littorales) intègre d'ores et déjà des données d'échantillonnage passif.

Ci-dessous ne sont données que quelques pistes de réflexion. Sur la base de ces propositions, des discussions devront avoir lieu avec les principaux commanditaires (AE, OE, ONEMA), les personnes particulièrement en charge des échanges informatiques et avec les gestionnaires du SANDRE.
La conclusion de ces discussions devrait se formaliser dans le document SANDRE « Echanges Laboratoire-Commanditaire », le terme « Laboratoire » étant pris au sens large et pouvant inclure les prestations relatives à l'échantillonnage.

Les scénarios actuels de ce document sont basés sur le schéma suivant.



Principe des scénarios actuels d'échange EDILABO (SANDRE – Echanges commanditaires-Laboratoires/ Envoi de résultats. V1.0 [9]

Ce scénario intervient quand un commanditaire fait appel à au moins deux prestataires différents, un premier prestataire étant chargé d'effectuer des prélèvements, le second étant en charge de réaliser des analyses en laboratoire, sur les échantillons de ces mêmes prélèvements. Dans ce cas, le scénario précise que le préleveur peut envoyer les résultats des prélèvements (caractéristique des prélèvements, mesures environnementales et mesures *in situ*) directement au commanditaire mais aussi au laboratoire, soit pour information, soit pour un envoi groupé ultérieur transmis par le laboratoire.

Ces échanges sont donc fortement orientés vers un échange principal entre le commanditaire et le laboratoire. Dans le schéma proposé dans le présent document, il serait nécessaire de modifier un peu les rôles en renforçant celui de l'équipe en charge du prélèvement et notamment en l'identifiant comme l'équipe en charge de l'envoi final des résultats au commanditaire, le laboratoire fournissant au préleveur (ou pilote) les résultats analytiques qui seront ensuite transmis au commanditaire.

Dans le schéma SANDRE chaque résultat se réfère principalement :

- A un support : exemple EAU, SEDIMENT, BIOTE, MES, …
- A une fraction (fraction du support considéré) : FRACTION DISSOUTE, PARTICULES<2 mm, …
- A un paramètre : ARSENIC, TRIAZINE, …

D'autres champs peuvent apporter des précisions comme le champ « Méthode ». Ce champ peut recouvrir à la fois des informations sur la méthode d'analyse mais également sur les étapes de la chaîne de mesure comme l'échantillonnage, le transport, l'extraction, …
Le champ méthode d'échantillonnage existe et le référentiel « méthode » du SANDRE intègre d'ores et déjà des méthodes d'échantillonnage. Dans l'hypothèse du développement de l'acquisition de données par échantillonnage passif, ce champ méthode d'échantillonnage devrait être rendu obligatoire dans les échanges et devrait porter l'information du type d'échantillonnage réalisé (ponctuel vs passif).
Il sera également nécessaire de créer un champ portant l'information sur la « durée d'exposition » ou bien dates de « début » et « fin de la période d'échantillonnage ».

Bien évidemment le champ « méthode d'analyse » devra également porter des informations sur les méthodes appliquées sur les EP de l'étude. Il devrait également être rendu obligatoire dans les échanges de données.

Le tableau suivant propose deux scénarios pour l'identification des champs « support », « fraction », « paramètre », « méthode » en fonction des intervenants (le pilote doit rendre un résultat sur l'eau en µg/l ou ng/l et le laboratoire un résultat en quantité sur l'outil). Bien évidemment plusieurs des champs proposés n'existent pas encore dans le référentiel SANDRE.

Champ SANDRE	Pilote	Laboratoire
Support	Eau	Echantillonneur passif intégratif
Fraction	Echantillonnage passif	Fraction totale
Paramètre	Cadmium	Cadmium

Méthode d'échantillonnage	Echantillonnage passif, NF ISO 5667-23[2]	
Unité	µg/l ou ng/l	ng*
Méthode analyse	Méthode DGT	Extraction HNO3-ICPMS

**pour certains outils il pourra s'agir de ng/g ou de ng/cm²*

Une des difficultés de ces scénarios sera de pouvoir rassembler sur une même identification d'échantillon les résultats provenant du pilote et ceux provenant du laboratoire afin que la traçabilité soit assurée de façon complète.
De façon beaucoup plus simple, seuls les résultats rendus par le pilote pourraient être échangés et bancarisés. Dans l'immédiat et compte tenu du caractère « émergent » de la technique, la recommandation est de pouvoir bancariser à la fois les données du laboratoire et du pilote.

6. CONCLUSION

Ce document propose des recommandations techniques et organisationnelles qui ont pour objectif de garantir la qualité de données de surveillance règlementaire par échantillonnage passif en attendant la mise en place de programme d'assurance qualité comme par exemple des programmes d'accréditation.

Dans le cadre de ce rapport une proposition de découpage des opérations techniques et de la chaine de responsabilité est faite entre un « pilote » et un laboratoire. D'autres types d'organisation sont possibles pour autant que les différents rôles et responsabilités listées dans ce document soient repris et clairement définis.

Pour certains thèmes techniques abordés les recommandations ne sont pas encore totalement abouties faute d'informations ou d'études disponibles notamment pour une application à large échelle hors d'un contexte de laboratoire de recherche. Parmi ces thèmes techniques on peut citer :

- L'estimation des limites de quantification et des taux de récupération de la méthode,
- Les calculs d'incertitude,
- Le besoin d'outils de contrôles externes (matériaux de référence, essais d'intercomparaison)

Les recommandations seront précisées dans les années à venir notamment dans le cadre d'actions menées au sein d'AQUAREF et destinées à faciliter le transfert opérationnel des méthodes d'échantillonnage passif. En fonction de ces études, ce document sera amené à évoluer.

7. BIBLIOGRAPHIE

[1] NF EN ISO/CEI 17025 (2005-09-01) Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais

[2] NF EN ISO 5667-23 - Qualité de l'eau- Échantillonnage Partie 23 : Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface.

[3] DeVita, W.M. and Crunkilton, R.L. 1998, Quality Control Associated with Use of Semipermeable Membrane Devices. In Environmental Toxicology & Risk Assessment, Seventh Volume; Little, E.E., Delonay, A.J., Greenberg, B.M., Eds.; ASTM STP 1333; American Society for Testing and Materials: West Conshocken, PA; pp. 237–245

[4] NF T 90-210 - Mai 2009 - Qualité de l'eau- Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire

[5] Kreuzeder, Santner, Zhang, Prohaska, Wenzel. (2015) Uncertainty Evaluation of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique. Environ. Sci. Technol. 2015, 49, 1594−1602

[6] Poulier, G.; Lissalde, S.; Charriau, A.; Buzier, R.; Delmas, F.; Gery, K.; Moreira, A.; Guibaud, G.; Mazzella, N., Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. Science of the Total Environment 2014, 497–498 (0), 282-292.

[7] Belles 2012- Développement et applications envrionnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques - Thèse

[8] Miège, C.; Schiavone, S.; Dabrin, A.; Coquery, M.; Mazzella, N.; Berho, C.; Ghestem, J. P.; Togola, A.; Gonzalez, C.; Gonzalez, J. L.; Lalere, B.; Lardy-Fontan, S.; Lepot, B.; Munaron, D.; Tixier, C., An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2012, 36, 128-143.

[9] SANDRE – Echanges commanditaires-Laboratoires/ Envoi de résultats. V1.0 – www.sandre.fr - http://www.sandre.eaufrance.fr/notice-doc/edilabo-envoi-de-résultats-0

[10] Buzier, R.; Charriau, A.; Corona, D.; Lenain, J. F.; Fondanèche, P.; Joussein, E.; Poulier, G.; Lissalde, S.; Mazzella, N.; Guibaud, G., DGT-labile As, Cd, Cu and Ni monitoring in freshwater: Toward a framework for interpretation of in situ deployment. Environmental Pollution 2014, 192, 52-58.

[11] Alvarez, D.A., 2012, Guidelines for the use of the semipermeable membrane device (SPMD) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in environmental monitoring studies: U.S. Geological Survey, Techniques and Methods 1–D4, 28 pages.

[12] ICES TECHNIQUES IN MARINE ENVIRONMENTAL SCIENCES NO. 52 JUNE 2012 Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers Foppe Smedes and Kees Booij

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

[14] Mazzella N., M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola,J.-L. Gonzalez, C. Tixier, S. Lardy-Fontan (2011). Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Irstea, 80 p

[15] JP Ghestem, A Yari, S Lardy Fontan, N Guigues, A Dabrin, JL Gonzalez, PROPOSITION DE DOCUMENT NORMATIF POUR L'ECHANTILLONNAGE PASSIF DES METAUX DANS L'EAU – Rapport AQUAREF 2014.

[16] DGT Research, http://www.dgtresearch.com/

[17] Base de données QUADRIGE - http://quadrige.eaufrance.fr/

ANNEXE 1 : Synthèse des principales recommandations sous forme de tableau

Les tableaux ci-dessous proposent une synthèse simplifiée des recommandations du rapport. Ces tableaux ne peuvent être utilisés seuls (se reporter au rapport détaillé).

	Pilote	Laboratoire
Rôles	Connait les principes de base des EP, les différents types d'EP, les avantages et les limites	Connait les principes de base des EP, les différents types d'EP, les avantages et les limites
	Discute avec le client et analyse son besoin	Fournit les outils au pilote, met en œuvre les conditionnements nécessaires
	Réalise des prévisites sur le terrain	Fournit les consignes au pilote pour la manipulation, le conditionnement, le transport des EP
	Rédige un plan d'assurance qualité	Réalise les analyses et en garantit la qualité
	Met en place les outils sur le site et les renvoie au laboratoire	Envoie un rapport (résultats en quantité par outil)
	Traite avec le laboratoire pour les aspects analytiques	
	Définit avec le laboratoire les responsabilités concernant le transport des échantillons	
	Réalise les calculs des concentrations moyennes intégrées dans l'eau et est capable de porter un regard critique sur les résultats.	
	Valide et envoie le rapport au client	

		Pilote	Laboratoire
Recommandations techniques	Personnel	Personnel qualifié et habilité sur les rôles définis pour le pilote	Personnel qualifié et habilité sur les rôles définis pour le laboratoire
	Développement de la méthode		Optimisation et caractérisation de l'étape d'extraction pour chaque couple substance/EP (de façon indirecte pour les DGT)
			Vérification des effets de matrice
	Evaluation initiale des performances de la méthode	Limite de quantification milieu définie à partir de la LQ laboratoire et de paramètres liés aux conditions de déploiement des EP (durée notamment).	Limite de quantification définie à partir de l'exploitation de blancs EP (pas d'exigence d'utiliser la norme NF T90-210 mais utilisation possible).
			Justesse : vérification du taux de récupération en milieu contrôlé pour les métaux (DGT) ou par dopage direct de l'EP pour les organiques
			Fidélité : réalisation de réplicat
		Pas d'exigence de fournir une incertitude mais mener une réflexion à partir de données bibliographiques ou de données propres (réplicats terrain, incertitude laboratoire, …)	Incertitude estimée sur le résultat en quantité sur l'outil
	Contrôles qualité	Réalisation régulière de blancs terrain (fréquence, analytes, outils à définir).	Réalisation au minimum d'un blanc "laboratoire" à chaque série d'analyse Pour les outils potentiellement contaminés lors de la fabrication, réalisation de blancs par lot d'EP
			Mise en place de contrôles qualité de l'extraction (excepté pour les métaux - outils DGT) : substances marquées, …
			Définition d'une fréquence de réalisation des contrôles de taux de récupération

		Pilote	Laboratoire
		Définition d'une fréquence de réalisation de réplicats sur le terrain (en fonction des outils, des objectifs)	Définition d'une fréquence de réalisation de réplicats.
		Utilisation ou participation aux contrôles qualité externes (si disponibles)	Utilisation ou participation aux contrôles qualité externes (si disponibles)
Recommandations organisationnelles	Documentation	Modes opératoires techniques disponibles pour la mise en place des EP sur le terrain et pour le calcul des concentrations dans l'eau (cf les items à couvrir)	Modes opératoires techniques disponibles pour l'analyse des échantillonneurs (cf les items à couvrir)
	Echanges client-pilote-laboratoire	Echange avec le client (objectifs, stations, paramètres, niveaux de concentration, types d'EP envisagés, durées, périodes, …)	
		Echange avec le laboratoire (choix et caractéristiques des outils, LQ, utilisation de PRC, conditionnement, transport, stockage, mode de rendu des résultats, contrôles qualité à mettre en place, …)	Echange avec le pilote (choix et caractéristiques des outils, LQ, utilisation de PRC, conditionnement, transport, stockage, mode de rendu des résultats, contrôles qualité à mettre en place, …)
	Traçabilité documentaire	Importance de la traçabilité (cf items à tracer dans le rapport)	Importance de la traçabilité (cf items à tracer dans le rapport)
	Rapports sur les résultats	Voir les éléments à faire figurer dans le rapport d'essai	Voir les éléments à faire figurer dans le rapport d'essai
Autres recommandations	Paramètres complémentaires	Acquérir des données complémentaires permettant une meilleure interprétation des résultats d'EP : paramètres in situ (pH, température, conductivité, O2, turbidité, …) et au laboratoire (MES, COD et le cas échéant paramètres majeurs)	
	Echange de données	cf rapport	cf rapport

ANNEXE 2 : Exemple de contenu de protocole technique pour l'échantillonnage passif

Les éléments ci-dessous sont proposés comme base d'un protocole technique au sein d'un laboratoire ou d'un bureau d'étude concernant l'échantillonnage passif.

Préparation de l'outil d'échantillonnage passif

Ceci s'applique dans les cas où le laboratoire n'achète pas des outils commerciaux mais fabrique ses propres outils ou modifie des outils commerciaux. Dans ce cadre, il est nécessaire de caractériser l'outil en termes d'étalonnage, de blancs, de durée de vie avant exposition, de répétabilité, de robustesse vis-à-vis du milieu, … Par ailleurs les conditions de préparation de l'outil devront être décrites (conditions propres, …).

Stockage

Les conditions de stockage avant envoi sur le site (température, délai, ….) doivent être définies soit à partir d'informations du fournisseur, soit à partir de données du laboratoire. Le stockage doit bien évidemment se faire à l'abri de toute contamination.

Transport (avant et après exposition)

Les conditions de transport (température, délai, mode de transport ….) doivent être définies soit à partir d'informations du fournisseur, soit à partir de données du laboratoire. Elles doivent être communiquées par le laboratoire à l'équipe terrain.

Déploiement

Les conditions de déploiement spécifiques à chaque type d'outil et de milieu doivent être précisément décrites dans la documentation du pilote. Il est par exemple nécessaire de préciser :

- les systèmes de déploiement à l'intérieur desquels seront fixés les outils EP
- la position dans le milieu (profondeur sous l'eau, position dans le cours d'eau, fixation, …)
- les paramètres physico chimiques et éléments de traçabilité sur site
- les « blancs terrain » et leur fréquence

Retrait

- Conditions de retrait du milieu
- Modes de traitement, nettoyage des outils avant conditionnement et transport
- Chaîne du froid
- Les paramètres physico chimiques et éléments de traçabilité sur site
- Les « blancs terrain » et leur fréquence
- Observation à réaliser sur le terrain concernant l'état des EP lors du retrait

Réception et stockage

- Le laboratoire doit décrire les conditions de réception (critères d'acceptation des outils)
- Il doit également définir les éventuelles opérations urgentes à réaliser dès réception et également définir les conditions de stockage (température, délai)

Analyse

- Décrire le mode opératoire analytique (prétraitement si besoin, extraction, purification, analyse, blancs, étalonnage de l'appareil, réactifs, conditions ambiantes, contrôles qualité, rapport d'essai incluant les informations essentielles pour l'interprétation du résultat par le pilote, …)

Calculs

- Description du mode de calculs et des références (notamment pour l'étalonnage)
- Description de la correction éventuelle des mesures et /ou des constantes

Rapport

ANNEXE 3 : Fiche terrain

FICHE TERRAIN

ECHANTILLONNAGE PAR SPMD

(1/4)

ETAPE DU PROCESSUS

Entourer l'étape du processus: Déploiement
Contrôle intermédiare
Retrait

PRESTATAIRE DES OPERATIONS

Nom de l'organisme :_____ Nom du préleveur :_____
Téléphone :_____

IDENTIFICATION DU SITE

Code Station :_____ Coordonnées (Lambert 93): X :_____ Y :_____
Commune :_____ Cours d'eau :_____
Semaine :_____ Date :____/____/20___ Heure : _____h_____

SCHEMA DES LIEUX DE DEPLOIEMENT

PRE-TRAITEMENT ET CONDITIONNEMENT DES SPMD (à remplir au Déploiement)

Les SPMD ont-ils été préparés sur site ? ☐ Oui ☐ Non si non pour quand la préparation s'est elle deroulée ?
_____

IDENTIFICATION DU TRANSPORTEUR (A remplir au retrait)

Organisme :_____ Téléphone :_____
Nombre d'échantillons :_____ Heure de remise des échantillons au transporteur :_____h _____

IDENTIFICATION DU PRESTATAIRE D'ANALYSES (A remplir au retrait)

Organisme :_____ Téléphone :_____

VISA DU PRELEVEUR *(Obligatoire)*	

FICHE TERRAIN PROJET ECHANTILLONNAGE PAR SPMD (2/4)

CARACTERISATION DU SITE DE DEPLOIEMENT SPMD

Pour chaque critère (Libellé court du Sandre), indiquer dans la case le numéro de classification Sandre observé lors du prélèvement en vous référant à la liste des valeurs possibles de la page 4

METEO	☐				
Présence d'un seuil	☐	Type de prélèvement	☐	Situation hydrologique apparente	☐
Aspect des abords	☐				
Irisations sur l'eau	☐	mousse de détergent à la surface	☐	FEUILLES	☐
Présence de boues organiques flottantes	☐	AUTR CORPS	☐	si oui, préciser : _____	
Teinte de l'eau	☐	Coloration apparente de l'eau	☐	Limpidité de l'eau	☐
Odeur	☐				
Ombre	☐				

RELEVE DES MESURES *IN SITU*

Pour chaque paramètre, indiquer le numéro interne de l'appareil utilisé (suivi métrologique), la date d'étalonnage et la valeur relevée pour chaque paramètre en précisant si la mesure a été effectuée in situ ou dans un seau

Paramètres	N° interne appareil	Date d'étalonnage	Contrôle sur site avant mesure	Valeur relevée	Unité
pH		___/___/___	☐ Oui ☐ Non	☐ *in situ* ☐ seau _____	Unité pH
Température de l'eau		___/___/___	☐ Oui ☐ Non	☐ *in situ* ☐ seau _____	°C
Conductivité à 25°C		___/___/___	☐ Oui ☐ Non	☐ *in situ* ☐ seau _____	µS/cm

Paramètres	N° interne appareil	Valeur relevée		Unité
Température de l'air		☐ *in situ* ☐ seau	_____	°C
Oxygène dissous – Concentration ⇨		☐ *in situ* ☐ seau	_____	mg/L O2
Oxygène dissous – Saturation ⇨		☐ *in situ* ☐ seau	_____	%

Lecture de l'échelle (si présente) : _____ m

OBSERVATIONS CONCERNANT LE SITE DE DEPLOIEMENT

Difficultés, explications en cas de prélèvement non réalisable, remarques concernant les valeurs obtenues in situ, explications en cas de mesures non réalisées in situ ou sur site...

_____

_____

_____

FICHE TERRAIN PROJET ECHANTILLONNAGE PAR SPMD (3/4)

Echantillons SPMD				compléter
Identification, nombre de SMPD	D			
Profondeur de déploiement SPMD	D	C	R	
Profondeur de déploiement de la partie supérieure du canister	D	C	R	
Enregistreur de Température; Présent or Absent	D		R	
Heure de déploiement, du contrôle intermédiaire, du retrait	D	C	R	
Temps d'exposition des SPMD à l'air (Min:Sec ou Sec)	D		R	
Elimination de l'encrassement biologique (Oui or Non)		C	R	

OBSERVATIONS CONCERNANT LES SPMD		
Description du biofooling, présence de macro-organismes, etc.	C	R

Contrôle qualité de terrain : blanc terrain			
Identification , Nombre de SPMD	D		R
Temps d'exposition des SMPD à l'air (Min:Sec ou Sec)	D		R

D Déploiement; C:Contrôle; R: retrait (entourer le temps de l'action)

FICHE TERRAIN PROJET ECHANTILLONNAGE PAR SPMD (4/4)

Libellé court	Critères	Valeurs possibles
METEO	Conditions météorologiques pendant le prélèvement	1 = temps sec ensoleillé
		2 = temps sec couvert
		3 = temps humide
		4 = pluie
		5 = orage
		6 = neige
		7 = gel
Seuil	Présence d'un seuil	0 = inconnu
		1 = en amont d'un seuil
		2 = en aval d'un seuil
		3 = absence de seuil
		4 = prélèvement situé entre 2 seuils
		5 = prélèvement sur un seuil
		6 = un seuil à l'intérieur du point de prélèvement
		7 = plusieurs seuils à l'intérieur du point de prélèvement
TYPEPREL	Type de prélèvement	0 = inconnu
		1 = prélèvement effectué de la rive
		2 = prélèvement effectué dans le courant
		3 = prélèvement effectué depuis un pont
		4 = prélèvement effectué depuis une embarcation
S.hyd.app.	Situation hydrologique apparente	0 = inconnu
		1 = pas d'eau : *cours d'eau complètement à sec*
		2 = trous d'eau, flaques : *présence d'eau sans continuité hydraulique*
		3 = Basses eaux : *chenal d'étiage bien dessiné ou émergence des bas de berges ou aterrissements importants*
		4 = Moyennes eaux
		5 = Hautes eaux : *lit plein ou presque*
		6 = Crue débordante : *débordement du lit mineur*
ASPECT	Aspect des abords	1 = propre
		2 = sale
Irisations	Irisations sur l'eau	1 = oui
		2 = non
MOUSSES	Présence de mousse de détergent à la surface	1 = oui
		2 = non
FEUILLES	Présence de produits ligneux ou herbacés frais	1 = oui
		2 = non
BOUES	Présence de boues organiques flottantes	1 = oui
		2 = non
AUTR CORPS	Présence de tout corps ou produit ne faisant pas l'objet d'une observation spécifique	1 = oui
		2 = non
Teinte	Teinte de l'eau	1 = incolore
		2 = bleu
		3 = bleu-vert
		4 = vert
		5 = vert-jaune
		6 = jaune
		7 = jaune-marron
		8 = marron clair
		9 = marron foncé
		10 = gris
		11 = noir
		12 = blanc
Coloration	Coloration apparente de l'eau	1 = incolore
		2 = légèrement coloré
		3 = très coloré
limpidité	Limpidité de l'eau	1 = limpide
		2 = légèrement trouble
		3 = trouble
Odeur	Odeur	1 = sans
		2 = légère
		3 = forte
Ombre	Importance de l'ombrage aux alentours de la station de mesure	1 = absent
		2 = faible
		3 = important