

Comparabilité des données : sur la bonne voie . . .

Exercice d'inter comparaison sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau

Contexte

Les essais inter-laboratoires constituent un des outils indispensables pour assurer la comparabilité des données d'analyses environnementales. Dans le domaine de l'eau, en France, ce type d'essai est obligatoire pour tous les laboratoires désireux de participer au programme de monitoring des eaux de surface ou des eaux de rejets.

La nécessité pour ces laboratoires d'être accrédités (programme 100-1 du COFRAC ou équivalence européenne), implique la participation régulière à des exercices d'inter-comparaison (français ou internationaux), de même les agréments délivrés par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable imposent une participation aux essais organisés par les associations AGLAE, BIPEA ou similaire.

Une analyse des résultats des essais inter-laboratoires obtenus sur plusieurs années a montré que ces mesures ne permettaient pas d'atteindre des niveaux de reproductibilité acceptables pour une bonne comparabilité des données, pourtant indispensable notamment pour l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE).

C'est pourquoi, l'INERIS a lancé un programme d'action afin d'améliorer la comparabilité inter-laboratoires. Un ensemble d'essais a été planifié et vise en priorité d'une part, certaines familles de composés organiques pour lesquelles des problèmes de comparabilité des résultats ont été mis en évidence et d'autre part, des composés pour lesquels aucun essai d'intercomparaison n'a encore été réalisé au niveau national.

Deux essais inter-laboratoires portant sur des familles de substances prioritaires, ont été organisés. Le premier essai organisé en 2003 a porté sur les **Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques** (HAP) et les **Composés Organiques Halogénés Volatils** (COHV) ¹; le second organisé en 2004 a porté sur les **Pesticides** et les **Chlorophénols**².

Chaque participant a reçu pour chaque famille de substances trois types de matériaux d'essai : une solution reconstituée de concentration connue, une eau d'alimentation (eau potable) et une eau résiduaire, à chaque fois dopée par les substances choisies. Pour les HAP, un essai complémentaire a été mis en place afin de mettre en évidence les problèmes liés à la présence de matières en suspension lors de leur dosage.

¹ Essai inter-laboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau – Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et Composés Organiques Halogénés Volatils – INERIS-DRC-CHEN-04-45699-BLe/JL-04.0057

² Essai inter-laboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau – Pesticides et Chlorophénols – INERIS-DRC-04-59505-CHEN-BLe-05.0019

Ces deux rapports sont accessibles sur le site de l'INERIS à l'adresse suivante :
http://www.ineris.fr/index.php?module=cms&action=getContent&id_heading_object=120

1. Les paramètres présentés

La sélection a porté sur l'ensemble des substances de ces quatre familles faisant partie de la liste des 33 substances prioritaires de la Directive Cadre Eau. A cette sélection, nous avons ajouté les substances figurant dans la liste des substances imposées par l'action nationale de recherche et de réduction de substances dangereuses dans l'eau (RSDE)³, en sélectionnant en priorité les substances qui à ce jour n'ont jamais ou peu été testées, ou pour lesquelles les CV_R⁴ obtenus lors des essais antérieurs sont trop variables pour dégager des tendances de la reproductibilité en fonction des niveaux de concentration.

Les substances retenues pour les deux essais inter-laboratoires sont présentées dans le *Tableau 1* ci-dessous.

Tableau 1 : Substances présentées lors des essais inter-laboratoires 2003 & 2004.

| Essai inter-laboratoires 2003 | | Essai inter-laboratoires 2004 | |
|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------|
| Famille HAP présentée | Famille COHV présentée | Famille Pesticides présentée | Famille Chlorophénols présentée |
| Anthracène* | 1,2-dichloroéthane* | Alachlore* | 3 chlorophénol |
| Naphtalène* | Chlorure de méthylène * | alpha Endosulfan* | 4 chloro 3 méthylphénol |
| Fluoranthène* | Hexachlorobutadiène* | alpha Hexachlorocyclohexane | 2,4 dichlorophénol |
| Acénaphthène | Chloroforme * | Lindane ou γ Hexachlorocyclohexane* | 2,4,5 trichlorophénol |
| Benzo [a] pyrène * | 1,1-dichloroéthane | Atrazine* | Pentachlorophénol* |
| Benzo [b] fluoranthène * | 1,1-dichloroéthylène | Simazine* | |
| Benzo [g,h,i] pérylène * | 1.2-dichloroéthylène (cis et trans) | Trifluraline* | |
| Benzo [k] fluoranthène * | Hexachloroéthane | Chlorfenvinphos* | |
| Indéno [1,2,3-cd] pyrène* | 1,1,2,2-tétrachloroéthane | Chlorpyriphos éthyl* | |
| | Tétrachloroéthylène | Chlorpyriphos méthyl* | |
| | 1,1,2-trichloroéthane | | |
| | Trichloroéthylène | | |

*Nota : * Substance faisant partie de la liste des 33 substances prioritaires.*

2. Les participants

Ces essais inter-laboratoires sont ouverts à tout laboratoire, impliqué ou non dans l'action RSDE, désireux d'améliorer son savoir-faire sur une ou plusieurs méthodes d'analyse d'une famille de substances visées. Au total, 35 laboratoires se sont inscrits. Environ la moitié d'entre eux est sélectionnée par les comités de pilotage régionaux pour répondre à l'action nationale RSDE.

Les substances demandées lors de ces essais sont à rechercher obligatoirement dans l'action nationale de recherche et de réduction de substances dangereuses dans les eaux, mais tous les laboratoires sélectionnés par les différents comités de pilotage régionaux ne remettent pas de résultat pour l'ensemble des familles de substances demandées.

Sur les 16 laboratoires sélectionnés par les comités de pilotage régionaux de l'action RSDE, on note que :

- 5 laboratoires ne remettent pas de résultats pour un ou plusieurs COHV : hexachlorobutadiène ; hexachloroéthane ; 1, 1, 2, 2 tétrachloroéthane ; 1, 2 dichloroéthylène cis,

³ Opération nationale découlant de la circulaire du 4 février 2002 du ministère chargé de l'environnement.

⁴ CV_R : Coefficient de variation de la reproductibilité inter-laboratoires obtenu par des mesures répétées sur un même matériau d'essais par différents laboratoires

- 1 laboratoire ne remet pas de résultats pour un HAP : l'acénaphène
- 7 laboratoires ne remettent pas de résultats pour un ou plusieurs pesticides : chlorpyrifos éthyl, chlorpyrifos méthyl, alachlore, chlorfenvinphos
- 4 laboratoires ne remettent pas de résultats pour au moins un Chlorophénol : 4-chloro-3 méthylphénol

⇒ Des efforts doivent être rapidement engagés par les laboratoires afin qu'ils puissent pratiquer en routine le dosage de ces substances.

3. Les principaux enseignements

◆ Les méthodes

- Les méthodes mises en œuvre au cours de ces deux essais inter-laboratoires sont à plus de 70% des méthodes reconnues au niveau national (NF), européen (EN) ou international (ISO). Toutefois, dans le cas des chlorophénols, seulement 56% des participants mettent en œuvre une méthode normalisée. Les 44% restants ne précisent pas la méthode de dosage mise en œuvre. Il est vrai que la norme spécifique au dosage des chlorophénols **NF EN 12673** est complexe et longue. Elle comprend un processus d'acétylation suivie d'une extraction liquide/liquide et une détermination par chromatographie en phase gazeuse et détection par capture d'électrons ou détection sélective en masse. Cette complexité entraîne les laboratoires à développer en interne des méthodes plus rapides et moins onéreuses.
- Les laboratoires français n'attendent pas les révisions des normes françaises ou européennes pour faire évoluer leurs pratiques. Ceci s'est traduit par l'utilisation de plus en plus répandue de la spectrométrie de masse (MS) pour le dosage des pesticides lors de l'essai inter-laboratoires 2004, et par l'utilisation de solvant d'extraction différent de celui indiqué par les normes mises en œuvre, quelle que soit la substance testée. **Il est indispensable que tout participant apportant des variantes à une norme puisse montrer qu'il possède la maîtrise de la méthode mise en œuvre. Au travers de ces essais inter-laboratoires, ces critères d'évaluation ne peuvent être vérifiés. Seuls les experts techniques mandatés par le COFRAC peuvent juger l'ensemble du dossier de validation des méthodes lors d'un audit.**
- Le mode d'étalonnage couramment pratiqué dans les laboratoires lors de l'essai inter-laboratoires 2003 sur les « HAP et les COHV », est l'étalonnage externe sans prise en compte du rendement d'extraction (88% des participants). Les normes ne donnent pas de directives explicites sur le rendu des résultats ce qui peut expliquer en partie la variabilité inter-laboratoires des résultats. Suite à l'exploitation de l'essai inter-laboratoires 2003, il a été recommandé de faire évoluer les pratiques afin que les laboratoires français mettent en œuvre l'étalonnage interne ou l'étalonnage externe avec prise en compte du rendement d'extraction. Un changement de pratique dans les laboratoires français a été observé entre les deux campagnes d'essais inter-laboratoires 2003 et 2004 [50% des laboratoires pratiquent l'étalonnage interne pour les pesticides en 2004 contre 12% pour les HAP en 2003]. L'objectif n'est pas encore totalement atteint mais les efforts sont bels et bien là.
- Pour le dosage des chlorophénols, les laboratoires pratiquent à 84% l'étalonnage interne. **Cette proportion pourrait sembler satisfaisante, mais devant les étapes multiples de préparation de l'échantillon, la présence d'étalons internes à différentes étapes de la préparation est indispensable.** En effet, si l'étalonnage interne se limite à un seul étalon interne, des erreurs peuvent se produire lorsqu'un composé interférent coélue avec cet étalon interne ajouté et ces erreurs ne pourront pas être identifiées avec ce seul étalon interne. C'est pourquoi au minimum deux étalons internes doivent être utilisés pour le dosage des chlorophénols. Il serait judicieux que peu à peu l'ensemble des laboratoires français mette en œuvre systématiquement le mode d'étalonnage interne avec ajout de plusieurs étalons internes pour ce type de substances.

⇒ Les professionnels de l'analyse chimique doivent faire évoluer et progresser rapidement les normes existantes, en s'impliquant davantage dans les instances normatives et en orientant davantage leurs actions vers la validation de norme.

◆ Les principaux résultats des essais inter-laboratoires

Pour chaque famille testée, nous avons regroupé l'ensemble des résultats issus des essais inter-laboratoires 2003 et 2004. L'annexe I présente le coefficient de variation de reproductibilité (CV_R) pour chaque matrice et chaque famille étudiée. L'annexe II quant à elle, présente pour chaque matrice et chaque famille étudiée, la dispersion inter-laboratoire moyenne, la dispersion minimale mettant en évidence la substance la mieux maîtrisée et la dispersion maximale mettant en évidence la substance la moins maîtrisée.

Les constatations observées au cours de ces essais inter-laboratoires sont :

- En 2003, lors de la restitution des résultats sur la matrice solution synthétique, quelle que soit la famille de substances à analyser, nous avons observé des erreurs d'unités fréquentes pour environ 20% des laboratoires participants. Ce phénomène s'est reproduit en 2004 mais avec un pourcentage plus faible de laboratoires.

⇒ Les premiers efforts des laboratoires doivent porter en priorité sur la remise des résultats dans l'unité demandée. Le respect de l'unité imposé par l'organisateur des essais inter-laboratoires est déjà un gage de la qualité du rendu du résultat.

- La dispersion inter-laboratoires (CV_R) observée est fortement liée à la **matrice analysée** et aux **propriétés intrinsèques de chaque substance** (cf. Annexe I). Plus l'exercice analytique est complexe (multiplication des phases de pré traitement, d'extraction, de purification, et de concentration), plus la dispersion inter-laboratoires est élevée. De même plus le poids moléculaire et le point d'ébullition augmentent pour les substances COHV (cf. fig 1- Annexe I), plus la dispersion inter-laboratoires est élevée, quel que soit le type de matrice analysée.
- La dispersion inter-laboratoires pour la solution synthétique, quelle que soit la famille étudiée est élevée par rapport à ce qu'on en attendait. Elle est comprise entre 16,1% et 49,8% (cf. Annexe II). Elle devrait être la plus faible possible puisque pour ce type de matrice « solution synthétique » aucune étape préliminaire de préparation n'est nécessaire.
- Cette forte dispersion inter-laboratoires peut s'expliquer pour la famille Chlorophénols. Pour cette famille et dans le cadre de la norme NF EN 12673, l'analyse directe n'est pas réalisable. Une étape de dérivation est indispensable pour transformer les chlorophénols présents dans la solution synthétique en leurs acétates correspondants. Les dérivés formés sont ensuite extraits avant d'être quantifiés. La dispersion inter-laboratoire observée dans cet essai englobe donc toute la procédure d'acétylation ainsi que l'étape de quantification et non la seule étape de quantification comme pour le cas des HAP ou des Pesticides. Devant la multitude des étapes réalisées avant quantification, la dispersion inter-laboratoires observée pour les chlorophénols est jugée satisfaisante par comparaison à celles observées pour les pesticides ou les COHV dans la solution synthétique.

⇒ Les premiers efforts des laboratoires doivent porter en priorité sur la validation, la maîtrise et l'optimisation de la méthode d'analyse (calibration, linéarité, etc...). Cette étape est un pré requis incontournable.

- Les substances les mieux maîtrisées (CV_R satisfaisants) par les participants sont en général les substances les plus souvent testées (soit par le biais des essais inter-laboratoires demandés pour l'obtention de l'agrément 4 du MEDD, soit parce qu'elles sont couramment recherchées dans le milieu). C'est précisément le cas de l'atrazine, de la simazine, du chloroforme et du fluoranthène.
- Les substances les moins maîtrisées présentent des CV_R importants et parfois supérieurs à 100%. Les difficultés rencontrées pour ces substances (cf. Annexe II) semblent principalement dues :
 - à un manque de pratique, ces substances n'ont jamais été demandées lors de la participation à des essais d'aptitude (substances non listées dans l'agrément 4 du MEDD), et de ce fait ces substances sont moins maîtrisées par les laboratoires,
 - à une absence de recherche de ces substances dans le milieu environnemental,
 - à l'utilisation d'une méthode moins adaptée. C'est le cas pour les substances hexachloroéthane et hexachlorobutadiène. La méthode utilisée par l'ensemble des participants pour le dosage de ces 2 substances est la NF EN ISO 10301 (section 3) au lieu de mettre en œuvre celle préconisée par la norme NF EN ISO 10301 (section 2). La norme utilisée est moins sensible et fournit une limite de quantification plus élevée. Ceci s'est traduit lors de l'essai par la remise (jusqu'à 48%) de résultats sous forme d'un seuil de quantification, rendant le traitement statistique plus difficile,

- à une valeur de dopage proche de la limite de quantification (cas de la substance pentachlorophénol dans la matrice eau alimentation (cf. fig 4- Annexe I) et des HAP de faible poids moléculaire dans la matrice eau résiduaire),
- aux conditions de conservation mis en œuvre au sein de chaque laboratoire (en particulier l'influence de la température, de la luminosité) pouvant également influencer sur la stabilité ou le comportement de certaines substances comme le chlorpyriphos méthyl et les HAP,
- aux propriétés physico-chimiques des substances :
 - Le fort potentiel d'adsorption sur les MES ($K_{ow} > 3$), et une faible solubilité ($S < 1\text{mg/L}$) pour le Benzo [g,h,i] pérylène, le Chlorpyriphos méthyl et le Chlorpyriphos éthyl, rendent la quantification de ces trois substances plus difficile. Même en imposant dans le cas de la matrice « Eau Résiduaire contenant une concentration connue en matières en suspension (200 mg/L) », trois extractions successives pour les composés organophosphorés, le solvant d'extraction mis en œuvre ne permet pas de retrouver la totalité des valeurs de dopage pour ces substances.
 - La forte pression de vapeur ($> 0.0133\text{ Pa}$ à 20°C) et une forte constante d'Henry ($H > 1\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ à 20°C), favorisent la volatilisation de certaines substances et rendent la quantification de ces substances plus difficile. C'est le cas de l'anthracène, de l'acénaphène et du naphthalène.
- La dispersion inter-laboratoires observée (cf. fig 2 – Annexe I) pour les **HAP de faible poids moléculaire** (naphthalène et acénaphène) est du même ordre de grandeur pour toutes les matrices liquides (hors MES) testées. Elle varie entre 18% et 39% pour l'acénaphène et entre 36% et 49% pour le naphthalène. En revanche, dans la matrice « Eau résiduaire – phase particulaire », la dispersion inter-laboratoires est 2 fois plus élevée (acénaphène 64% et naphthalène 80%). La forte dispersion inter-laboratoires observée sur ces deux substances peut s'expliquer par :
 - la volatilisation de ces substances lors de la préparation de l'échantillon (phénomène amplifié lors de la filtration de l'eau résiduaire brute),
 - les faibles concentrations retrouvées dans la matrice particulaire, concentrations très proches des limites de quantification.
- La dispersion inter-laboratoires observée sur la matrice « Eau résiduaire – phase aqueuse » pour les HAP de haut poids moléculaire ($> 250\text{ g/mol}$) est trois fois plus élevée que la dispersion inter-laboratoires observée pour ces mêmes substances dans la matrice « Eau Alimentation » alors que la méthode utilisée est la même. Cette forte dispersion peut s'expliquer par :
 - le pré traitement du matériau d'essai (eau résiduaire ayant subi une filtration)
 - les comportements des HAP (équilibre d'adsorption et de désorption) différents dans chaque laboratoire face aux conditions de conservation.

⇒ L'étape de pré-traitement (non décrite dans les normes en vigueur) est nécessaire pour les eaux chargées en MES et doit être validée au sein de chaque laboratoire afin d'atteindre une dispersion inter-laboratoires identique pour les eaux résiduaires à celle observée sur les eaux propres.

4. Résultats observés sur une matrice chargée en M.E.S

Au cours de l'essai inter-laboratoires HAP nous avons volontairement choisi de présenter une eau résiduaire chargée en matières en suspension afin de se positionner dans un cas réel d'échantillon prélevé en sortie d'un rejet. L'objectif était de mettre en évidence les interférences causées par les matières en suspension lors du dosage des HAP en comparant les résultats obtenus pour cette famille sur l'eau résiduaire brute, aux résultats obtenus en effectuant l'analyse de ces composés séparément sur la phase liquide (nommée ici aqueuse) et la phase particulaire (après filtration de l'eau brute par exemple). Pour cela un matériau d'essai a été préparé à partir d'une eau résiduaire contenant une concentration en MES de 250 mg/L.

L'annexe III présente les résultats obtenus sur l'eau résiduaire brute (sans séparation préalable) et sur l'eau résiduaire ayant subi une séparation (cf. Fig 5) ainsi que la répartition en pourcentage des HAP entre la phase dissoute et la phase particulaire d'une eau résiduaire (cf. fig 6).

La figure 5 montre que la concentration moyenne exprimée en µg/L obtenue par mesure directe (sans séparation préalable) dans l'eau résiduaire brute ou en faisant la somme des deux phases séparées par filtration ou par centrifugation est du même ordre de grandeur pour l'**acénaphène** (93,6%) et le **naphtalène** (92,3%). La perte de 7% par volatilisation de ces substances de faible poids moléculaire s'explique par le traitement préalable de l'échantillon (filtration ou centrifugation). Pour l'ensemble des autres substances, la moyenne obtenue pour l'eau résiduaire brute est 30 à 46 % plus faible que celle obtenue en cumulant les résultats des 2 phases. Ceci met en évidence les difficultés à extraire en direct (sans séparation préalable) les HAP adsorbés sur les particules dans une matrice eau résiduaire brute contenant 250 mg/L de matières en suspension.

La figure 6 montre clairement l'importance de l'adsorption sur les matières en suspension des HAP de plus haut poids moléculaire.

Selon leur poids moléculaire et leur hydrophobie, les HAP de faible poids moléculaire (< 160 g/mol) se dissolvent préférentiellement dans la phase aqueuse,

- il s'agit du **naphtalène** et de l'**acénaphène** retrouvés à 84% et 67% respectivement dans la phase aqueuse

et les HAP de haut poids moléculaire (> 250 g/mol) s'adsorbent dans la phase particulaire (MES),

- il s'agit du **benzo [a] pyrène**, du **benzo [b] fluoranthène**, du **benzo [k] fluoranthène**, du **benzo [g, h, i] pérylène** et de l'**indéno [1,2,3-cd] pyrène** retrouvés à 99% dans la phase particulaire

⇒ Une séparation des matières en suspension avant dosage et une analyse des deux phases séparées sont indispensables pour les substances organiques et hydrophobes (HAP de haut poids moléculaire (>250 g/mol)) afin d'obtenir des résultats fiables et représentatifs. Les professionnels de l'analyse chimique doivent faire évoluer leurs pratiques. L'analyse des HAP sur une eau résiduaire chargée ne peut être effectuée selon la même méthode analytique que les eaux potables. Un pré-traitement de l'eau résiduaire doit être clairement stipulé dans les normes afin de pouvoir prendre en considération l'ensemble de la matrice (phase liquide et phase particulaire).

- La matrice joue donc un rôle primordial dans le dosage des substances organiques et hydrophobes. Les essais inter-laboratoires organisés par certains organismes reconnus ne devraient pas être réalisés, comme ils le sont en général, sur des eaux résiduaires « idéales » c'est à dire diluées par de l'eau ultra pure. La multiplication d'essais inter-laboratoires sur des matrices chargées serait intéressante et permettrait de connaître également la part ou la variabilité due aux matières en suspension sur le dosage des pesticides ou de toutes autres substances organiques.

Nous avons souhaité conforter ces constatations en présentant lors de l'essai inter-laboratoires 2004 sur les Pesticides, une matrice « eau résiduaire » préparée à partir d'une eau résiduaire contenant une concentration connue en MES. Lors de cet essai, il a été imposé aux participants de réaliser pour cette matrice trois extractions successives⁵. Les résultats observés rejoignent les conclusions obtenues sur les HAP. Les valeurs de dopage sont retrouvées par l'ensemble des participants pour les substances relativement solubles dans l'eau et ne possédant pas un fort potentiel d'adsorption sur les matières en suspension [Kow < 3]. Il s'agit de l'Atrazine, de la Simazine et du Chlorfenvinphos. Par contre pour les substances possédant un fort potentiel d'adsorption sur les MES [Kow >3, et une faible solubilité S < 1mg/L], le pouvoir extractant mis en œuvre ne permet pas d'atteindre la valeur de dopage. C'est le cas du Chlorpyrifos méthyl, du Chlopyrifos éthyl et de la Trifluraline.

⁵ afin de se conformer aux exigences du cahier des charges de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau et aux FAQ (cf. <http://rsde.ineris.fr/>)

Les actions à engager rapidement.....

↩ **Faire évoluer les essais inter-laboratoires**

- **En présentant dans chaque campagne d'essais une solution synthétique de concentration connue en substances.** Cette étape est un pré requis incontournable. Elle permet de vérifier si la méthode analytique mise en œuvre par le participant est maîtrisée et validée.
- **En différenciant les matrices présentées, c'est à dire en distinguant suffisamment les eaux naturelles, des eaux résiduaires.** Les matériaux d'essais confectionnés actuellement par les organisateurs d'essais inter-laboratoires devraient prendre en considération la matrice et non admettre qu'une eau résiduaire puisse être préparée à partir d'eau eau résiduaire filtrée et/ ou diluées au demi voire au quart avec de l'eau ultra pure. Une évolution vers des matrices plus complexes permettra de connaître réellement la part ou la variabilité due aux eaux chargées en matières en suspension sur le dosage des micropolluants organiques et sera plus représentative des eaux présentes dans l'environnement.
- **En caractérisant le matériau d'essai différemment.** Les organisateurs d'essais d'inter-laboratoires devraient opter pour caractériser leur matériau d'essai, non pas à partir de l'ensemble des résultats fournis par les participants, mais plutôt en confectionnant des matériaux d'essais certifiés ou à défaut en confectionnant un matériau d'essai dont la caractérisation (valeurs de référence) a été évaluée par un nombre restreint de laboratoires reconnus comme experts ou comme laboratoires référents.
- **En imposant lors des essais inter-laboratoires la restitution systématique de la valeur du blanc d'analyse et du rendement du processus analytique obtenus le jour de l'analyse du matériau d'essai.** Ces deux informations permettront de juger la validité des résultats remis par le laboratoire participant à l'essai inter-laboratoires.

↩ **Faire évoluer les normes avec plus d'actions tournées vers la validation**

- **En homogénéisant les normes entres-elles.** Selon les normes mises en œuvre par les participants, pour analyser les mêmes familles de substances, certaines indiquent qu'une seule extraction liquide/liquide est suffisante [NF EN ISO 17993 « dosage de 15 HAP dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide/liquide »], tandis que d'autres stipulent d'en effectuer deux [NF T 90-115 « Dosage de 6 HAP – Méthode par chromatographie liquide haute pression (HPLC) »], voire trois [XP X33-012 « Dosage des HAP et des PCB dans les boues »]. Toutes les normes devraient se baser sur les mêmes règles et imposer de réaliser au minimum 2 extractions successives.
- **En développant une méthodologie pour le prétraitement des échantillons fortement chargés en matières en suspension.** Actuellement, les normes préconisent la même méthodologie de préparation des échantillons quelle que soit la matrice analysée [eau potable ou eau résiduaire]. Au regard de ces essais inter-laboratoires, il serait judicieux de définir pour les matrices chargées une méthodologie à mettre en œuvre [actuellement rien n'est stipulé dans les normes] afin de prendre en considération la part non négligeable des substances adsorbées sur la phase particulaire. Des travaux normatifs doivent être engagés afin de proposer rapidement une norme spécifique au prétraitement des échantillons fortement chargés en MES. Cette norme devra présenter les meilleures techniques à mettre en œuvre [type de séparation, type de filtre, protocole analytique] en fonction des spécificités des familles de substances à analyser.
- **En limitant le choix de rendu des résultats dans les normes.** Actuellement les normes AFNOR, ISO, CEN mises en œuvre par les laboratoires laissent le choix à l'analyste dans le rendu des résultats [rendu des résultats sans prise en compte du rendement d'extraction, rendu des résultats avec prise en compte du rendement d'extraction, mode d'étalonnage externe, mode d'étalonnage interne].

ANNEXE I

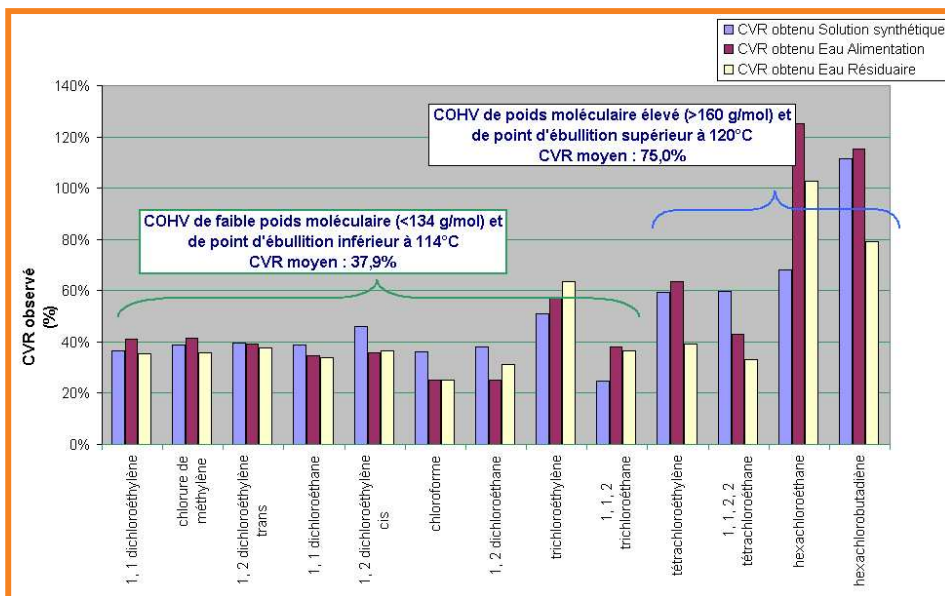


Figure 1 : Comparaison de la dispersion inter-laboratoires (CVR) selon la matrice analysée pour les COHV

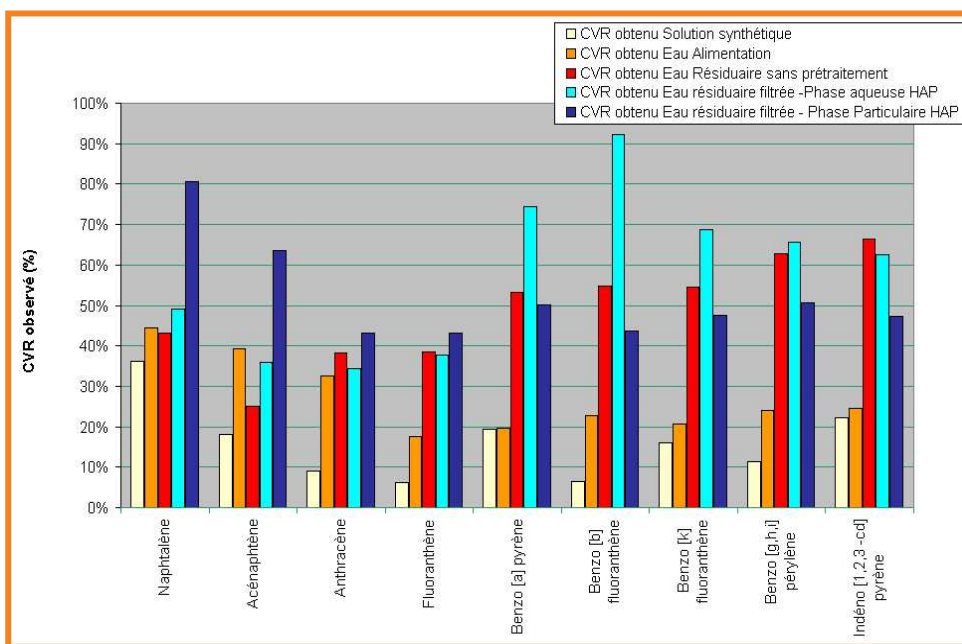


Figure 2 : Comparaison de la dispersion inter-laboratoires (CVR) selon la matrice analysée pour la famille HAP

Note : l'eau résiduaire sans prétraitement correspond au matériau d'essai préparé à partir d'une eau résiduaire chargée en matières en suspension (concentration de l'ordre de 250 mg/L) et n'ayant subi aucun pré traitement. L'eau résiduaire filtrée correspond au même matériau d'essai préparé à partir de l'eau résiduaire chargée en matières en suspension (M.E.S) mais pour lequel une séparation par le laboratoire participant a été demandée avant analyse (obtention de 2 phases : phase dissoute et phase particulaire)

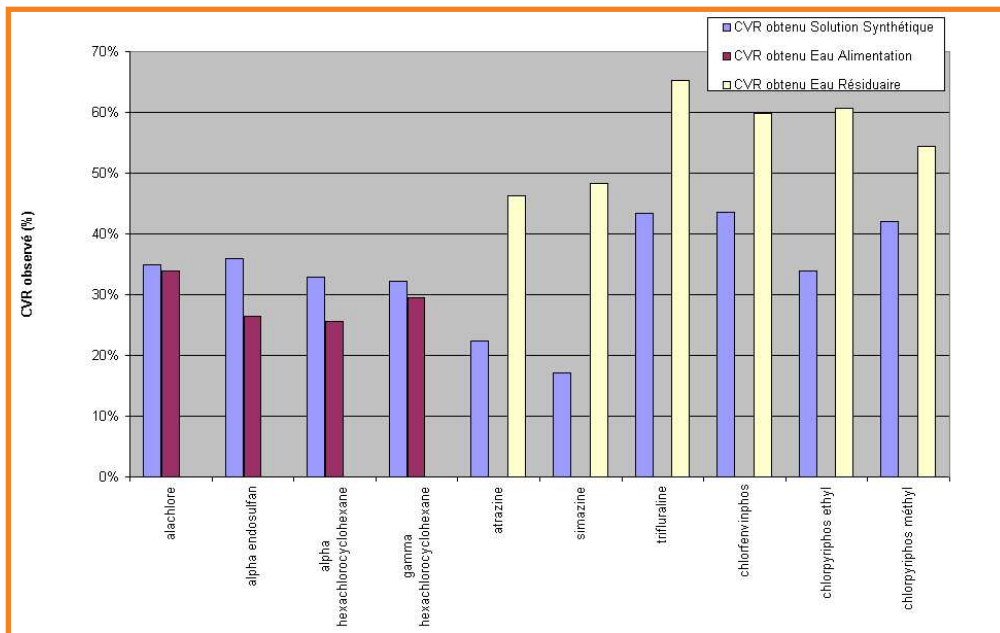


Figure 3 : Comparaison de la dispersion inter-laboratoires (CVR) selon la matrice analysée pour la famille Pesticides

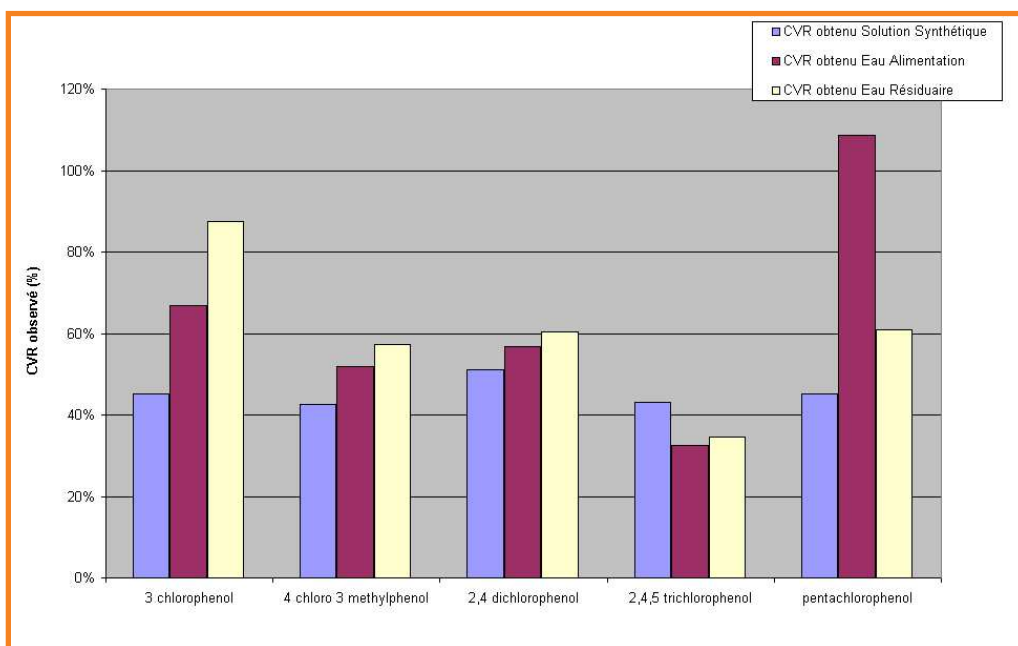


Figure 4 : Comparaison de la dispersion inter-laboratoires (CVR) selon la matrice analysée pour la famille Chlorophénols

ANNEXE II

Tableau 2 : Dispersion inter-laboratoires observée pour les COHV en fonction de la matrice analysée

| Dispersion inter-laboratoires observée | Matrice analysée | | |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------|
| | Solution synthétique | Eau Alimentation | Eau résiduaire |
| Dispersion moyenne | 49,8% | 52,7% | 45,4% |
| Dispersion minimale ⇒ substance la mieux maîtrisée | 24,7% ⇒ 1, 1, 2 trichloroéthane | 25,0% ⇒ chloroforme ⇒ 1, 2 dichloroéthane | 25,2% ⇒ chloroforme |
| Dispersion maximale ⇒ substance la moins bien maîtrisée | 111,4% ⇒ hexachlorobutadiène | 125,2% ⇒ hexachloroéthane | 102,7% ⇒ hexachloroéthane |

Tableau 3 : Dispersion inter-laboratoires observée pour les HAP en fonction de la matrice analysée

| Dispersion inter-laboratoire observée | Matrice analysée | | | | |
|--------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|
| | Solution synthétique | Eau Alimentation | Eau Résiduaire sans pré traitement | Eau Résiduaire filtrée – Phase aqueuse | Eau Résiduaire filtrée – Phase particulaire |
| Dispersion Moyenne | 16,1 % | 27,3% | 48,5% | 57,9% | 52,2% |
| Dispersion Minimale ⇒ substance la mieux maîtrisée | 6,1% ⇒ Fluoranthène | 17,5% ⇒ Fluoranthène | 25,2% ⇒ Acénaphène | 34,3% ⇒ Anthracène | 43,1% ⇒ Fluoranthène |
| Dispersion Maximale ⇒ substance la moins maîtrisée | 36,3% ⇒ Naphtalène | 44,4% ⇒ Naphtalène | 66,4% ⇒ Indéno [1,2,3 -cd] pyrène | 92,3% ⇒ Benzo [b] fluoranthène | 80,5% ⇒ Naphtalène |

Tableau 4 : Dispersion inter-laboratoires observée pour les pesticides en fonction de la matrice analysée

| Dispersion inter-laboratoires observée | Matrice analysée | | |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|
| | Solution synthétique | Eau Alimentation | Eau résiduaire |
| Dispersion moyenne | 33,9% | 28,8% | 55,8% |
| Dispersion minimale ⇒ substance la mieux maîtrisée | 17,1% ⇒ simazine | 25,6% ⇒ alpha hexachlorocyclohexane | 46,2% ⇒ atrazine |
| Dispersion maximale ⇒ substance la moins bien maîtrisée | 43,5% ⇒ trifluraline ⇒ chlorfenvinphos | 33,9% ⇒alachlore | 65,2% ⇒ trifluraline |

Tableau 5 : Dispersion inter-laboratoires observée pour les pesticides en fonction de la matrice analysée

| Dispersion inter-laboratoires observée | Matrice analysée | | |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Solution synthétique | Eau Alimentation | Eau résiduaire |
| Dispersion moyenne | 45,5% | 63,4% | 60,2% |
| Dispersion minimale ⇒ substance la mieux maîtrisée | 42,6% ⇒ 4 chloro 3 méthylphénol | 32,6% ⇒ 2,4,5 trichlorophénol | 34,6% ⇒ 2,4,5 trichlorophénol |
| Dispersion maximale ⇒ substance la moins bien maîtrisée | 51,1% ⇒ 2,4 dichlorophénol | 108,7% ⇒ pentachlorophénol | 87,6% ⇒ 3 chlorophénol |

ANNEXE III

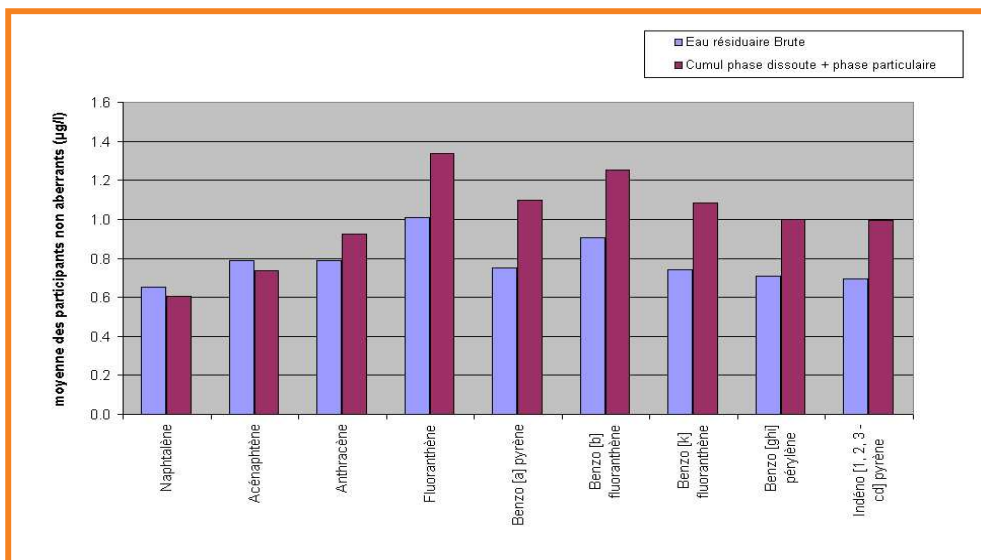


Figure 5 : Comparaison des résultats obtenus sur eau résiduaire brute et sur eau résiduaire ayant subi une séparation

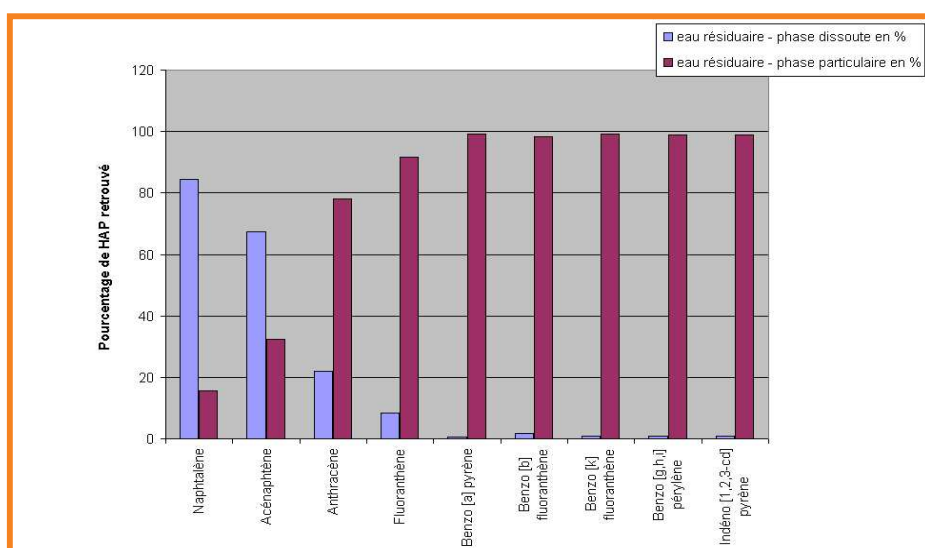


Figure 6 : Répartition en % des HAP entre la phase dissoute et la phase particulaire d'une eau résiduaire