

GUIDE TECHNIQUE D'ACCREDITATION

Analyses physico-chimiques des eaux

Document LAB GTA 05

Révision 00



SOMMAIRE

1	OBJET DU DOCUMENT	4
2	DEFINITIONS ET REFERENCES.....	4
2.1	Principales normes et documents techniques	4
2.2	Principaux documents Cofrac.....	5
2.3	Principaux textes réglementaires en lien avec l'accréditation	5
2.4	Principales définitions.....	5
3	DOMAINE D'APPLICATION	6
4	MODALITES D'APPLICATION.....	6
5	SYNTHESE DES MODIFICATIONS.....	6
6	NOMENCLATURE DES ANALYSES ET EXPRESSION DES PORTEES	6
6.1	Portée de type standard (A).....	7
6.1.1	Exemple de demande en portée fixe standard de type A1	7
6.1.2	Exemple de demande en portée flexible standard de type A2.....	7
6.1.3	Exemple de demande en portée flexible standard de type A3.....	8
6.2	Portée de type étendu (B).....	9
7	GUIDE DE LECTURE DES EXIGENCES NORMATIVES ET RECOMMANDATIONS	10
7.1	Introduction – Domaine d'application	10
7.2	Revue de demande et de contrat	11
7.3	Personnel	11
7.4	Installations et conditions ambiantes.....	12
7.5	Méthodes d'essai.....	12
7.5.1	Sélection des méthodes d'essai.....	12
7.5.2	Validation des méthodes d'essai.....	14
7.5.2.1	Matrices d'expérience.....	14
7.5.2.2	Plans d'expérience	15

7.6	Echantillonnage et prélèvement	20
7.7	Manutention des objets d'essai	20
7.8	Assurer la qualité des résultats d'essai.....	21
7.8.1	Consommables.....	21
7.8.2	Contrôle qualité interne	21
7.8.2.1	Essais à blanc	21
7.8.2.2	Contrôle de l'étalonnage.....	21
7.8.2.3	Contrôles intra-séries	22
7.8.2.4	Contrôle de l'absence de dérive de la méthode	22
7.8.3	Confirmations de résultats positifs	23
7.8.3.1	Cas de l'analyse des micropolluants organiques	23
7.8.4	Paramètres et critères d'identification des analytes	23
7.8.5	Comparaisons inter laboratoires	24
7.9	Equipements et traçabilité du mesurage.....	25
7.10	Rapport sur les résultats.....	26
7.10.1	Rapport d'essais.....	26
7.10.2	Déclarations de conformité et avis et interprétations.....	26

LA VERSION ELECTRONIQUE FAIT FOI

1 OBJET DU DOCUMENT

La norme NF EN ISO/CEI 17025 et le document LAB REF 02 définissent les exigences générales concernant la compétence des organismes d'évaluation de la conformité (OEC).

En relation avec l'annexe B à la norme NF EN ISO/CEI 17025, le présent Guide Technique d'Accréditation (GTA) a pour objet d'expliciter certaines exigences appliquées aux analyses physico-chimiques des eaux et notamment celles relatives à la norme NF T 90-210. Il établit des recommandations issues des bonnes pratiques admises dans le domaine et de la normalisation disponible.

Il établit également les lignes directrices pour l'évaluation des performances des méthodes d'analyses. Celles-ci s'appliquent à l'ensemble des méthodes demandées dans le cadre de l'accréditation par les laboratoires quel que soit le type de portée revendiquée (cf. document LAB REF 08).

Ce guide ne se substitue pas aux exigences et/ou normes applicables au sein du laboratoire. Les recommandations qu'il contient et que le laboratoire est libre d'appliquer sont celles reconnues comme étant les plus appropriées par le Cofrac pour répondre aux exigences de la norme NF EN ISO/CEI 17025 et du document LAB REF 02. Dans tous les cas, il appartient au laboratoire de démontrer que les dispositions qu'il prend permettent de satisfaire pleinement aux exigences de la norme citée supra.

2 DEFINITIONS ET REFERENCES

Les termes utilisés dans ce document font appel à des définitions précisées dans la norme NF EN ISO/CEI 17025, dans les textes réglementaires et/ou les normes techniques du domaine concerné.

Il appartient à l'organisme de se tenir informé des textes régissant le domaine concerné tant sur le plan technique que réglementaire le cas échéant.

2.1 Principales normes et documents techniques

- Norme NF EN ISO/CEI 17025 : Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais
- Norme NF T 90-210 : Qualité de l'eau « Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire »
- PR FD T90-230 : Qualité de l'eau « Caractérisation des méthodes d'analyses - Guide pour la sélection d'une matrice représentative d'un domaine d'application »
- Norme NF ISO 11352 : Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité
- Norme ISO/TS 13530 : Qualité de l'eau - Lignes directrices pour le contrôle de qualité analytique pour l'analyse chimique et physico-chimique de l'eau
- Document n° SANCO/12571/2013 : Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed
- Guide ISO 34 : Exigences générales pour la compétence des producteurs de matériaux de référence

2.2 Principaux documents Cofrac

- LAB REF 02 : Exigences pour l'accréditation des laboratoires selon la norme NF EN ISO/CEI 17025
- LAB REF 05 : Règlement d'accréditation
- LAB REF 08 : Expression et évaluation des portées d'accréditation
- GEN REF 11 : Règles générales d'utilisation de la marque Cofrac
- LAB GTA 29 : Echantillonnages d'eau et essais physico-chimiques des eaux sur site
- LAB INF 05 : Nomenclature et expression des lignes de portée d'accréditation pour les analyses physico-chimiques des eaux

2.3 Principaux textes réglementaires en lien avec l'accréditation

- Arrêté du 24 janvier 2005 relatif aux conditions d'agrément des laboratoires pour la réalisation des prélèvements et des analyses du contrôle sanitaire des eaux
- Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement

2.4 Principales définitions

Limite de quantification : Plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode avec une exactitude définie

Matériau de référence (MR) : Matériau suffisamment homogène et stable en ce qui concerne des propriétés spécifiées, qui a été préparé pour être adapté à son utilisation prévue pour un mesurage

Matériau de référence certifié (MRC) : Matériau de référence caractérisé par une procédure métrologiquement valide pour une ou plusieurs propriétés spécifiées, accompagné d'un certificat fournissant la valeur de la propriété spécifiée, son incertitude associée, et une déclaration de traçabilité métrologique

Matériau de référence externe (MRE) : Matériau de référence dont la valeur de consensus a été déterminée à la suite d'études inter-laboratoires, comme les essais d'inter-comparaisons organisés pour évaluer les performances des laboratoires

Matériau de référence interne (MRI) : Matériau de référence dont la valeur de référence est attribuée par l'utilisateur par comparaison aux valeurs certifiées d'un matériau de référence, ou par ajout d'une quantité connue de l'analyte à la matrice exempte de cet analyte

Traceur d'extraction : Composé ajouté à l'échantillon dès le début du protocole et dont l'analyse recouvre toute la procédure, qui sert à vérifier les effets matrices globaux (rendements d'extraction et effet d'ionisation par exemple) sans être un correcteur de quantification. Il est également ajouté à la solution d'étalonnage.

Traceur d'injection : Composé ajouté à l'extrait juste avant analyse qui sert à vérifier le bon déroulement de l'analyse. Il est également ajouté à la solution d'étalonnage.

Etalon interne de quantification : Composé ajouté à l'échantillon dès le début du protocole, dont l'analyse recouvre toute la procédure, qui permet de corriger les pertes pendant la préparation de l'échantillon et son analyse en prenant en compte les effets matrices globaux (rendements d'extraction et effet d'ionisation par exemple). La détermination du rapport de

l'intensité du signal caractéristique de la molécule et de l'étalon interne permet d'obtenir le rapport de quantité de matière entre la molécule et l'étalon interne et donc d'en déduire la concentration de la molécule dans l'échantillon. Il est également ajouté à la solution d'étalonnage (ex : ICP/MS, ICP/OES, GC/MS ou GC/MS/MS, LC/MS ou LC/MS/MS).

3 DOMAINE D'APPLICATION

Ce guide technique d'accréditation s'applique aux activités présentées dans ce document et s'adresse aux :

- Organismes accrédités ou candidats à l'accréditation selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour le domaine cité en objet
- Evaluateurs du Cofrac, pour lesquels il constitue une base d'harmonisation pour l'évaluation
- Membres des instances du Cofrac (Comité de Section Laboratoires, Commission Technique d'Accréditation Chimie-Environnement, Commission Interne d'Examen des Rapports pour l'Accréditation), pour lesquels il constitue un outil d'aide à la décision
- Clients des organismes accrédités sur ce domaine

4 MODALITES D'APPLICATION

Le présent document est applicable à compter du **1^{er} avril 2015**.

5 SYNTHÈSE DES MODIFICATIONS

Il s'agit de la première version du document. Il porte donc l'indice de révision 00 et aucune marque de modification n'est indiquée. Le présent document annule et remplace le programme d'accréditation 100-1 révision 01 de juin 2000.

6 NOMENCLATURE DES ANALYSES ET EXPRESSION DES PORTEES

La portée d'accréditation demandée est définie par le laboratoire suivant les principes du document LAB REF 08, à partir des quatre éléments suivants :

- Objet (matrice)
- Caractéristique mesurée ou recherchée (paramètre analytique)
- Principe de la méthode
- Référence de la méthode

Pour établir sa portée, le laboratoire peut se reporter aux tableaux qui listent les différents types d'analyses les plus couramment rencontrés et pratiqués dans le domaine de l'analyse physico-chimiques des eaux présentés dans le document LAB INF 05.

Le laboratoire a le choix entre deux types de portée : standard (type A) ou étendue (type B).

6.1 Portée de type standard (A)

Pour ce type de portée, le laboratoire définit le niveau de flexibilité qu'il revendique (3 options). Les 3 types de portées sont définis dans le document LAB REF 08.

Dans les exemples cités dans les paragraphes suivants, le terme « méthode interne adaptée de » signifie que le laboratoire a réalisé une adaptation de la méthode de référence ou reconnue ou utilise celle-ci en dehors de son domaine d'application. Dans ce cas, il est également précisé la référence du mode opératoire du laboratoire (exemple : METREF1 adaptée de la norme ...).

Le terme « méthode interne » seul est utilisé dans le cas d'une méthode non reconnue et développée par le laboratoire.

6.1.1 Exemple de demande en portée fixe standard de type A1

Le type de portée A1 est une portée fixe qui ne permet pas de prendre en compte les révisions successives des méthodes sans accord préalable du Cofrac. Ce type de portée peut s'appliquer à des laboratoires qui développent leur méthode et qui ne souhaitent pas la faire évoluer.

ENVIRONNEMENT / QUALITE DE L'EAU / Analyses physico-chimiques (Analyses physico-chimiques des eaux - LAB GTA 05)			
Objet	Caractéristique mesurée ou recherchée	Principe de la méthode	Référence de la méthode
Eaux douces Eaux résiduaires	Benzo(a)pyrène	Extraction liquide/liquide et dosage par HPLC/spectrofluorescence	NF T 90-115 – Septembre 1988
Eaux douces Eaux résiduaires	Benzo(a)pyrène	Extraction liquide/liquide et dosage par HPLC/spectrofluorescence	Méthode interne référencée METREF_1 version 3

Commentaire : le laboratoire est accrédité pour pratiquer les analyses décrites en respectant strictement les référentiels mentionnés dans la portée. En cas d'écart au référentiel, le résultat d'analyse ne peut être couvert par l'accréditation.

6.1.2 Exemple de demande en portée flexible standard de type A2

Ce type de portée A2 est particulièrement adapté pour les laboratoires qui souhaitent pouvoir gérer les changements de version des méthodes reconnues (texte normatif, ...) entre deux évaluations.

Cette expression de portée implique que le laboratoire soit capable de maîtriser la prise en compte des révisions successives des méthodes reconnues référencées dans sa portée et d'en assurer une application correcte.

Lors du changement des méthodes reconnues citées en référence dans la portée d'accréditation, à la suite de nouvelles révisions, le laboratoire réalise une étude d'impact et met en application la nouvelle version selon les modalités qu'il aura définies dans son système qualité. Pour les méthodes normatives, il est recommandé que cette mise à jour se fasse dans les 6 mois après publication par l'AFNOR.

ENVIRONNEMENT / QUALITE DE L'EAU / Analyses physico-chimiques (Analyses physico-chimiques des eaux – LAB GTA 05)			
Objet	Caractéristique mesurée ou recherchée	Principe de la méthode	Référence de la méthode
Eaux douces Eaux résiduaires	Benzo(a)pyrène	Extraction liquide/liquide et dosage par HPLC/spectrofluorescence	NF T 90-115

Commentaire : le laboratoire est accrédité pour pratiquer les analyses en suivant la méthode décrite dans le référentiel, dans sa version en vigueur au moment de l'évaluation et dans ses versions ultérieures. Il lui appartient d'établir sa capacité à maîtriser et mettre en pratique la méthode révisée. La mise en œuvre du référentiel révisé ne doit pas mobiliser des compétences qui n'auraient pas fait l'objet d'une reconnaissance préalable dans le cadre de l'accréditation.

6.1.3 Exemple de demande en portée flexible standard de type A3

Ce type de portée convient aux laboratoires spécialisés sur un principe de mesure faisant l'objet d'une normalisation active. Il permet au laboratoire de faire référence, sans visite préalable du Cofrac, à l'accréditation pour des méthodes reconnues faisant appel à des compétences techniques qu'il a précédemment démontrées.

La portée d'accréditation est exprimée sous la forme d'une liste de compétences ou « champ de possibilités », appelée portée générale, et illustrée par une liste exhaustive, appelée portée détaillée, des méthodes pratiquées par le laboratoire à une date donnée.

La gestion (établissement et tenue à jour) de cette liste est sous la responsabilité du laboratoire, elle est communiquée au Cofrac en vue de la prochaine évaluation sur site.

Par rapport aux cas précédents, ce profil de portée permet au laboratoire de mettre en œuvre sans évaluation préalable du Cofrac des méthodes reconnues (par exemple des normes de différentes origines), au fur et à mesure de leur parution et de leur utilité, dès lors que leurs caractéristiques et les compétences qu'elles impliquent entrent bien dans le champ de la portée générale définie dans la portée d'accréditation du laboratoire (voir ci-dessous).

Portée générale*

ENVIRONNEMENT / QUALITE DE L'EAU / Analyses physico-chimiques (Analyses physico-chimiques des eaux – LAB GTA 05)		
Objet	Caractéristique mesurée ou recherchée	Principe de la méthode
Eaux douces Eaux résiduaires	Composés organiques	Extraction liquide/liquide et dosage par HPLC/spectrofluorescence

* Portée de type A3 : Le laboratoire a la possibilité de mettre en œuvre toute méthode reconnue dans ce domaine de compétence.

Portée détaillée**

ENVIRONNEMENT / QUALITE DE L'EAU / Analyses physico-chimiques (Analyses physico-chimiques des eaux – LAB GTA 05)			
Objet	Caractéristique mesurée ou recherchée	Principe de la méthode	Référence de la méthode
Eaux douces Eaux résiduaires	Benzo(a)pyrène	Extraction liquide/liquide et dosage par HPLC/spectrofluorescence	NF T 90-115
Eaux douces Eaux résiduaires	Benzo(a)pyrène	Extraction liquide/liquide et dosage par HPLC/spectrofluorescence	NF EN ISO 17993
Eaux douces Eaux résiduaires	Anthracène	Extraction liquide/liquide et dosage par HPLC/spectrofluorescence	NF EN ISO 17993

** La liste exhaustive des analyses proposées sous accréditation est tenue à jour par le laboratoire.

Commentaire : Le laboratoire est accrédité pour pratiquer les analyses dans le domaine décrit dans la portée en utilisant toute méthode reconnue que les compétences reconnues au moment de l'accréditation lui permettent de mettre en œuvre. Il peut, par exemple, prévoir l'analyse de plusieurs hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il lui appartient d'établir sa capacité à maîtriser et mettre en pratique la méthode retenue.

Le laboratoire doit documenter et tenir à disposition permanente du Cofrac la liste détaillée des analyses et, en particulier des méthodes, qu'il propose dans le cadre de son accréditation. L'adéquation entre les méthodes pratiquées et les compétences déjà reconnues au laboratoire fait l'objet d'un examen lors des évaluations par le Cofrac.

6.2 Portée de type étendu (B)

Ce profil permet au laboratoire d'adapter ou de développer les méthodes dont il a besoin et de les utiliser sous accréditation sans évaluation préalable du Cofrac, à la condition que les méthodes adaptées/développées soient validées par le laboratoire avant emploi et que leurs caractéristiques restent dans les champs de possibilités répertoriés dans la portée d'accréditation (portée générale).

La latitude dont dispose le laboratoire pour utiliser sous accréditation des méthodes adaptées ou développées dépend de la flexibilité exprimée dans la portée.

Portée générale*

ENVIRONNEMENT / QUALITE DE L'EAU / Analyses physico-chimiques (Analyses physico-chimiques des eaux – LAB GTA 05)		
Objet	Caractéristique mesurée ou recherchée	Principe de la méthode
Eaux douces Eaux résiduaires	Composés organiques	Extraction liquide/liquide et dosage par HPLC/spectrofluorescence

* *Portée de type B* : Le laboratoire est reconnu compétent pour adapter et mettre en œuvre dans le domaine couvert par la portée générale toute méthode reconnue, et pour développer toute autre méthode dont il aura assuré la validation.

Portée détaillée**

ENVIRONNEMENT / QUALITE DE L'EAU / Analyses physico-chimiques (Analyses physico-chimiques des eaux – LAB GTA 05)			
Objet	Caractéristique mesurée ou recherchée	Principe de la méthode	Référence de la méthode
Eaux douces Eaux résiduaires	Benzo(a)pyrène	Extraction liquide/liquide et dosage par HPLC/spectrofluorescence	Méthode interne référence. METHLAB_1 adaptée de la norme NF T 90-115
Eaux douces Eaux résiduaires	Anthracène	Extraction liquide/liquide et dosage par HPLC/spectrofluorescence	Méthode interne référence. METHLAB_2
Eaux douces Eaux résiduaires	Anthracène	Extraction liquide/liquide et dosage par HPLC/spectrofluorescence	NF EN ISO 17993

** La liste exhaustive des analyses proposées sous accréditation est tenue à jour par le laboratoire.

Commentaire : Le laboratoire est accrédité pour pratiquer les analyses dans le domaine décrit dans la portée générale. Il peut, dans ce domaine, adapter et mettre en œuvre toute méthode reconnue, et développer toute autre méthode que les compétences reconnues au moment de l'accréditation lui permettent de mettre en œuvre. Il lui appartient d'assurer la validation des méthodes qu'il propose. Il doit établir et maintenir la compétence du personnel nécessaire à leur mise en œuvre.

Le laboratoire doit documenter et tenir à disposition permanente du Cofrac la liste détaillée des analyses et, en particulier, des méthodes qui entrent dans le cadre de son accréditation. L'adéquation entre les méthodes pratiquées et les compétences du laboratoire fait l'objet d'un examen lors des évaluations par le Cofrac. Cet examen porte notamment sur le développement, l'adaptation et la validation des méthodes.

7 GUIDE DE LECTURE DES EXIGENCES NORMATIVES ET RECOMMANDATIONS

7.1 Introduction – Domaine d'application

L'accréditation peut être délivrée notamment pour des analyses (ou recherche) pour différents types de matrices :

- Eaux douces : destinées à la consommation humaine, eaux de loisirs naturelles ou traitées (piscine), eaux superficielles, eaux souterraines, eaux de gâchage, eaux d'hémodialyse, eaux de tours aéroréfrigérantes
- Eaux résiduaires
- Eaux salines et saumâtres
- Eaux de piscines (trihalométhanes exclusivement)
- Eaux minérales naturelles
- Eaux carbo-gazeuses

Toutefois, ces catégories d'eaux reposant sur des critères techniques (matrices, concentration) ou d'usage (« eaux potables », « eaux de rivière »), certaines eaux non explicitement désignées ci-dessus (« eaux industrielles », « eaux de procédés », etc) sont susceptibles, compte tenu de leurs compositions, d'être assimilées à ces groupes.

7.2 Revue de demande et de contrat

NF EN ISO/CEI 17025 § 4.4

La norme NF EN ISO/CEI 17025 stipule notamment que le laboratoire doit établir et maintenir des procédures pour la revue de demande et de contrat. Ces dernières doivent, à minima, assurer que les exigences implicites et explicites, y compris les méthodes, sont adéquatement définies, documentées et comprises, que la méthode d'essai appropriée est choisie et qu'elle est capable de répondre aux exigences des clients.

La revue de contrat prend notamment en compte le mode de conditionnement (nature du flaconnage), les conditions d'acheminement et de conservation des échantillons et les volumes d'échantillons à fournir. En effet, les échantillons doivent parvenir au laboratoire dans des conditions préservant leurs propriétés intrinsèques et dans les quantités nécessaires aux essais. Les critères d'acceptation des échantillons tels que le flaconnage, le volume, la température, la durée de transport et l'intégrité doivent ainsi être définis et communiqués au client.

L'évaluateur s'assurera de l'existence et de l'application d'une procédure décrivant l'attitude à tenir vis-à-vis des échantillons dont les caractéristiques à réception sont différentes des spécifications ou des critères d'acceptation.

7.3 Personnel

*NF EN ISO/CEI 17025 § 5.2
LAB REF 02 § 9.1*

Une distinction est à faire entre l'acquisition théorique des connaissances et l'aspect pratique, les connaissances théoriques pouvant s'acquérir lors de la formation initiale ou au cours de stages par exemple, alors que la mise en pratique relève plus du compagnonnage.

Il revient au laboratoire de définir sa procédure de formation et d'habilitation du personnel (incluant le maintien de l'habilitation). Le laboratoire choisit ses critères d'habilitation et argumente ses choix pour apporter la preuve de leur pertinence.

L'habilitation initiale peut se faire par exemple par le biais d'essais en double avec un référent, par l'utilisation de matériaux de référence ou d'échantillons issus de comparaisons interlaboratoires ou d'échantillons naturels dilués ou dopés.

La pertinence est appréciée en termes de nombre et de représentativité des essais choisis (blancs, variations du type de matrice, ...), adaptés en fonction de la difficulté de mise en œuvre de la méthode, de l'activité du laboratoire et de la formation ou de l'expérience déjà acquise par la personne en formation. Les critères de décision d'habilitation doivent être définis en termes quantitatifs et/ou qualitatifs.

Il n'est pas imposé d'habiliter une personne pour l'ensemble d'une méthode ; l'habilitation peut se faire pour une ou certaines étapes d'une méthode (exemple : étape d'extraction, étape d'analyse, ...).

En évaluation, les compétences du personnel peuvent notamment être appréciées au travers des enregistrements et de la réalisation d'une partie ou de la totalité de l'analyse.

De façon analogue à l'habilitation initiale, la vérification du maintien des compétences de chaque personnel habilité doit être actée selon des critères définis et pertinents à une fréquence déterminée.

7.4 Installations et conditions ambiantes

NF EN ISO/CEI 17025 § 5.3

Les conditions d'environnement (température, ensoleillement, variations thermiques, ...) ne doivent pas être susceptibles de perturber la bonne application des méthodes mises en œuvre.

Il convient que le laboratoire prévoie des dispositions pour éviter les intercontaminations (exemple : utilisation de solvants halogénés et dosage de ces mêmes solvants dans les échantillons, dosage de formulations pesticides et recherches de traces, préparation et analyse des échantillons, stockage dans les mêmes locaux d'échantillons très chargés et d'échantillons non contaminés, système d'analyse du mercure et chaîne de recherche des métaux par polarographie, ...).

7.5 Méthodes d'essai

NF EN ISO/CEI 17025 § 5.4

7.5.1 Sélection des méthodes d'essai

Pour la mise en œuvre des méthodes d'essais le laboratoire s'appuiera préférentiellement sur des méthodes normalisées. Des écarts à des référentiels normalisés, « écart à la norme » sont possibles. Le cas échéant, l'ensemble des écarts apportés à la norme d'essai est à lister dans les modes opératoires.

Les écarts à la norme peuvent concerner :

- Des matrices non prévues dans la norme
- La préparation de l'échantillon (prise d'essai, filtration, minéralisation, concentration, solvant, phase SPE, ...)
- Le principe de méthode (extraction et/ou principe d'analyse)
- Un ajout de composé n'entrant pas dans le domaine d'application de la norme
- Les délais d'analyse

Suivant les écarts à la norme, il pourra être fait référence exclusivement à la norme d'essai où à une méthode interne adaptée de la norme.

i) Exemples d'écart à la norme pour lesquels la référence exclusive à la norme est possible :

- Matrice n'entrant pas dans le champ de la norme : il s'agit par exemple des normes pour l'analyse des substances organiques applicables aux eaux douces qui ne font pas mention des eaux de mer (eaux salines et saumâtres) dans leur domaine d'application et pour lesquelles l'étape d'extraction permet de s'affranchir de l'effet de la matrice (cas par exemple des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) dans les eaux de mer suivant la norme NF EN ISO 17993). De manière générale l'analyse d'une matrice non prévue par la norme ne doit pas être en mesure d'affecter le protocole de la norme.

- Solvant non mentionné dans la norme : c'est le cas par exemple des normes qui recommandent l'utilisation d'un solvant pour l'étape d'extraction mais qui mentionnent la possibilité d'utiliser d'autres solvants permettant d'atteindre des performances identiques.
- Phase solide utilisée lors de l'extraction SPE : c'est le cas par exemple des normes qui recommandent l'utilisation d'une phase polymérique mais qui mentionnent la possibilité d'utiliser d'autres phases.
- Prise d'essai différente de celle indiquée dans la norme : c'est le cas par exemple de l'utilisation d'une prise d'essai plus faible (volume ou masse) avec un volume de solvant plus faible (technique de microextraction) dès lors que les performances de la méthode sont démontrées.
- Principe de méthode différent de la norme : utilisation du principe GC/MS/MS au lieu du principe GC/MS, utilisation du principe GC/MS ou GC/MS/MS au lieu du principe GC/ECD, utilisation du principe HPLC/MS/MS au lieu du principe HPLC/UV/DAD ;
- Composé non prévu dans la norme mais issu d'une même famille : c'est le cas par exemple de l'ajout de nouveaux HAP dans la liste des 15 HAP prévus par la norme NF EN ISO 17993 ou le cas de l'ajout du fer dans la liste des métaux dosés par ICP/MS selon la norme NF EN ISO 17294-2.

Concernant les durées de mise en analyse, et dans la mesure où le laboratoire souhaite faire référence à la norme d'essai exclusivement, il respectera les durées de stabilité des substances prévues dans les normes. Seules les durées de stabilité de substances non listées dans une norme et pour lesquelles il n'existe pas de données de stabilité devront être déterminées par le laboratoire.

ii) Exemples d'écarts à la norme pour lesquels il sera fait mention d'une méthode interne adaptée de la norme (méthode non normalisée) :

- Principe de méthode (extraction et ou détection) non prévu par la norme : c'est le cas par exemple du dosage des composés organohalogénés volatils (COV) selon la norme NF EN ISO 10301 après extraction par espace de tête dynamique au lieu d'une extraction liquide/liquide ou une extraction par espace de tête statique. C'est également le cas de l'extraction de composés organiques volatils par SPME (mode espace de tête) au lieu d'une extraction par espace de tête statique selon la norme NF EN ISO 10301 ou par espace de tête dynamique selon la norme NF EN ISO 15680.
- Matrices n'entrant pas dans le champ de la norme : c'est le cas par exemple de l'analyse des métaux dans l'eau de mer (eaux salines et saumâtres) par ICP/MS selon la norme NF EN ISO 17294-2 pour laquelle il est nécessaire d'adapter le protocole de la norme pour tenir compte de la salinité des échantillons.
- Ajout d'une étape de filtration non prévue par la norme.
- Modification des conditions de minéralisation des échantillons : toute modification de la nature des acides utilisés et/ou de leur concentration ainsi que de la durée et des températures de minéralisation prévues dans les normes de minéralisation constitue une adaptation de la méthode de minéralisation. Le recours à une étape de minéralisation (norme ou méthode interne) sera systématiquement indiqué dans la portée d'accréditation.

Il convient de noter que les exemples ci-dessus sont donnés à titre indicatif.

Toute méthode pour laquelle la durée de mise en analyse dépasse la durée prévue par les exigences normatives sera référencée comme une méthode interne adaptée de la norme d'essai et devra être validée sur ce point (cf. § 7.5.2.2).

Dans tous les cas et dans un souci d'harmonisation, le Cofrac statuera sur la possibilité de faire référence stricto sensu ou non à la norme d'essai pour tout écart réalisé par le laboratoire par rapport au protocole de référence. Il appartiendra à cet effet au laboratoire d'indiquer au Cofrac lors de la formulation de ses demandes d'accréditation les écarts éventuels apportés aux protocoles normatifs.

De multiples écarts à la norme d'essai pourront conduire à ne plus faire mention de la norme mais à une méthode interne exclusivement (référence au mode opératoire uniquement).

7.5.2 Validation des méthodes d'essai

Il appartient au laboratoire de démontrer que les performances de la méthode choisie sont en accord avec les exigences fixées (réglementaires, client, ...) en terme de limite de quantification, de rendement et d'incertitude notamment.

7.5.2.1 Matrices d'expérience

La validation de la méthode sera réalisée à partir d'une matrice d'eau représentative du domaine d'application revendiqué.

Il appartient au laboratoire d'inventorier la(les) matrice(s) d'eau(x) représentative(s) de son activité ainsi que celles revendiquées à l'accréditation.

Ces dernières pourront être caractérisées à la fois en fonction :

- De leur origine (eaux de consommation humaine, souterraines, superficielles, résiduares, industrielles...)
- De leurs caractéristiques (pH, conductivité, ions majeurs, teneur en COT, teneur en MES, nécessité de minéralisation...)

Les matrices et leurs caractéristiques sont à identifier dans le dossier de validation de la méthode ou dans le champ d'application des modes opératoires des méthodes du laboratoire.

Le choix des matrices représentatives retenues pour l'évaluation initiale de la méthode d'analyse, selon les différents plans décrits dans la norme NF T 90-210, devra être justifié sur la base des facteurs influant sur la mesure et des objectifs visés.

Une ou plusieurs matrices représentatives (eaux superficielles, eaux souterraines, eaux de consommation humaine, ...) pourront ainsi être définies au sein d'une même matrice accréditée (eaux douces dans le cas présent). Dans ce cas, l'évaluation de la méthode est à répéter pour chacune des matrices représentatives retenues (cf. § 7.1 pour les différents types de matrices pouvant faire l'objet d'une accréditation).

Le laboratoire choisira par ordre de préférence ses matrices d'étude parmi les matériaux suivants :

- 1) Dopage en matrice réelle ne contenant pas ou très faiblement les analytes d'intérêt
- 2) Matériaux issus des EIL si ces derniers sont stables et suffisamment caractérisés
- 3) MRC à effet matrice si la matrice est suffisamment caractérisée
- 4) Dopage en matrice réelle diluée avec ajustement des caractéristiques modifiées par la dilution (MRE, MRI)
- 5) Dopage en matrice synthétique pour la détermination de la LQ des éléments majeurs

Le choix de l'utilisation d'une matrice synthétique pour effectuer l'évaluation de la méthode ne doit être envisagé qu'en dernier recours et devra être justifié (recherche d'éléments majeurs par exemple).

Si le laboratoire décide de recourir à des essais sur une seule matrice, il justifiera les raisons de son choix y compris sur sa représentativité vis-à-vis de l'ensemble des eaux analysées par le laboratoire (en terme de COT, MES, conductivité par exemple).

Prise en compte des matières en suspension (MES) - Etape de filtration :

La prise en compte des MES fait partie intégrante du dossier de validation pour l'ensemble des matrices identifiées par le laboratoire. A cet effet, il appartient au laboratoire d'apporter la preuve, dans le dossier de validation, de cette prise en compte quel que soit le principe de mesure et plus particulièrement en ce qui concerne les méthodes mettant en œuvre les principes d'injection directe ou le principe SPE (NB : ces techniques ne prennent pas en compte ou du moins de façon incomplète les MES dans le cas de la fixation de molécules organiques).

Le laboratoire peut s'appuyer sur les éléments issus de la bibliographie pour justifier l'impact d'une non prise en compte des MES pour l'analyse.

Quelle que soit la méthode mise en œuvre, l'offre et/ou le contrat et les rapports d'essais devront clairement établir si les résultats seront rendus en prenant en compte ou non les MES (information dans les rapports des étapes de filtration, centrifugation, décantation, ...).

7.5.2.2 Plans d'expérience

L'utilisation de la norme NF T 90-210 comme protocole à suivre pour la validation initiale des performances d'une méthode est fortement recommandée. L'utilisation d'une autre méthode d'évaluation initiale des performances sera justifiée et devra apporter des garanties équivalentes. La norme NF T 90-210 fait référence à la notion de matrice représentative. Il appartient ainsi au laboratoire d'identifier et de caractériser la(les) matrice(s) représentative(s) de son activité.

La norme abrogée XP T 90-210 n'apporte plus les garanties attendues.

A l'issue de l'évaluation initiale des performances d'une méthode (normalisée ou non), cette dernière fera l'objet, au sein du dossier d'évaluation, d'une conclusion sur son aptitude à l'emploi sur le domaine validé.

Tableau 1 : Protocoles d'évaluation définis dans la norme NF T 90-210

Plan	Méthode interne développée ou adaptée d'une méthode reconnue (cas 1)	Méthode normalisée utilisée dans son domaine d'application (cas 2)
A	La fonction d'étalonnage	La fonction d'étalonnage
B	La limite de quantification (LQ)	La limite de quantification (LQ)
C	Les rendements*	Les rendements*
/	Les interférences	
D	L'exactitude	L'exactitude**

* L'étude des rendements (Plan C) peut ne pas être réalisée (exemple : cas de la SPE en ligne ou en l'absence d'étape d'extraction). Dans ce cas, il appartient au laboratoire de justifier de la non réalisation de cette étude.

** Cf. § 7.5.2.2.5

Outre les plans d'expérience mentionnés ci-dessus, le dossier de validation de méthode du laboratoire pourra comporter pour les méthodes adaptées/développées ou pour les méthodes normalisées qui n'en font pas mention, une étude sur :

- Les conditions d'utilisation des stabilisants
- La stabilité des composés dans le flaconnage et dans le temps à une concentration proche de la limite de quantification (niveau situé autour de 10 x LQ ou à la valeur réglementaire) à partir d'une matrice représentative et, le cas échéant, en présence de l'agent de conservation

Ces données seront disponibles au même titre que les autres données de validation des méthodes.

A cet effet, le laboratoire se fixera des délais de réalisation du protocole d'analyse à partir de la date de prélèvement en accord avec les prescriptions normatives, réglementaires ou autres (bibliographiques par exemple).

Le laboratoire pourra plus particulièrement s'appuyer sur la norme NF EN ISO 5667-3 (NB : en l'absence de norme d'analyse internationale applicable pour les paramètres concernés, les durées de conservations qui sont mentionnées dans la norme NF EN ISO 5667-3 ont un caractère normatif). S'il y a contradiction entre la durée de conservation maximale recommandée avant analyse entre cette norme et les normes d'essai, ce sont les normes d'essai qui prévalent. Toutefois, si la norme d'essai est antérieure à la norme NF EN ISO 5667-3, les délais indiqués dans la norme NF EN ISO 5667-3 prévalent dans la mesure où les conditions de conservations (température et durée) qu'elle contient se rapportent à un paramètre (molécule) et non simplement à une famille de composés donnée.

Pour l'analyse de molécules ne faisant l'objet d'aucune description normative, la durée et le mode de conservation des échantillons seront définis et vérifiés depuis le prélèvement jusqu'à la fin des opérations d'analyse.

Un dépassement occasionnel de ces délais devra au minimum faire l'objet d'une indication dans les rapports d'essais (cf. § 10 du document LAB REF 02). Par ailleurs, une situation qui conduirait à un dépassement systématique des délais de mise en analyse n'est pas acceptable. La norme NF T 90-210 préconise l'utilisation d'un même échantillon par matrice d'eau représentative (eaux superficielles, souterraines, résiduaires...) pour réaliser les différents plans d'expérience. Cependant, afin de faire varier les caractéristiques de l'eau utilisée pour la validation de la méthode il est recommandé d'utiliser des échantillons différents et bien caractérisés d'une même matrice représentative. Dans ce cas il est nécessaire de compléter l'interprétation par l'analyse des résultats obtenus pour chaque échantillon afin d'identifier un éventuel biais.

Le ou les échantillons utilisés pour la réalisation des plans d'expériences pourront être reconstitué à partir du regroupement de plusieurs échantillons pour la mise à disposition d'un volume suffisant pour la réalisation des essais. Il conviendra dans ce cas de connaître les caractéristiques de l'échantillon reconstitué (teneur en COT, teneur en MES, ...).

Pour une méthode déjà validée et accréditée, le transfert de méthode d'un équipement à un autre (principe de méthode et performances identiques) implique au minimum une vérification de la LQ et de l'étalonnage. Il appartient au laboratoire de justifier sa démarche pour les transferts de méthode.

Le laboratoire évaluera dans le temps les performances (LQ, rendements, exactitude) de sa méthode. Ceci permettra de définir et de faire évoluer la fréquence de suivi périodique du processus analytique (cf. § 7.8.2.4).

Pour les prestations déjà accréditées ayant fait l'objet d'une validation suivant la norme XP T 90-210 ou une autre méthode (pas de recours à des matrices représentatives), il appartient au laboratoire de réévaluer selon un planning réaliste l'ensemble de ses prestations. Cette réévaluation comprendra au minimum la vérification de la limite de quantification présumée conformément à la norme NF T 90-210 (plan B). Cette réévaluation pourra s'appuyer sur les données existantes du laboratoire (contrôles qualité à la limite de quantification sur les matrices représentatives). Les laboratoires bénéficieront d'un délai de 15 mois à compter de la parution du présent guide pour réaliser cette réévaluation.

7.5.2.2.1 Fonction d'étalonnage : plan A

Différentes solutions peuvent être utilisées pour étudier la fonction d'étalonnage (eau de référence, étalons en solvant, ...). Dans le cas de matrices présentant un risque important de présence d'interférent au sens de la norme NF T 90-210 (eaux salines et saumâtres, eaux résiduaires par exemple), il est possible de prendre en compte l'effet matrice lors de l'étude de la fonction d'étalonnage.

L'effet matrice devra au moins être pris en compte lors l'étude de la limite de quantification, du rendement et de l'exactitude.

Pour l'évaluation de la fonction d'étalonnage (plan A) le laboratoire a la possibilité de recourir à un étalonnage externe ou interne. Dans ce cas, l'étalon interne doit avoir suivi le même processus analytique que l'échantillon incluant l'étape de préparation.

La détermination du rapport de l'intensité du signal caractéristique de la molécule et de l'étalon interne permet d'obtenir le rapport de quantité de matière entre la molécule et l'étalon interne et donc d'en déduire la concentration de la molécule dans l'échantillon.

Pour l'étalonnage interne, le laboratoire pourra recourir à des étalons internes marqués.

Le laboratoire sera vigilant concernant le choix des étalons internes et justifiera ce choix. Il appartient au laboratoire de classer par famille les composés ayant des comportements analytiques similaires. Le laboratoire recourra à l'utilisation au minimum d'un étalon interne par famille de composé définie et justifiera de la représentativité de(s) l'étalon(s) interne(s) retenu(s) au sein de la famille en vue de la quantification du composé (appartenance à la même famille chimique, structure chimique proche des analytes à quantifier, temps de rétention proche des analytes).

En règle générale, les étalons internes ou traceurs d'injection devront être répartis tout au long du chromatogramme et dans chaque mode d'ionisation. L'absence d'impuretés ayant une influence sur le résultat de l'analyse sera vérifiée. Le laboratoire veillera à limiter le risque d'un effet matrice inverse entre l'étalon interne et l'analyte quantifié (un mauvais choix peut conduire à une augmentation de l'erreur de justesse).

Pour les méthodes utilisant le principe LC/MSⁿ avec injection directe des échantillons, le recours aux étalons internes est indispensable.

7.5.2.2.2 Limite de quantification : plan B

Quelle que soit la matrice utilisée, la détermination de la LQ pré-supposée portera sur l'ensemble du processus d'analyse. Afin de faire varier les caractéristiques de la matrice représentative il est recommandé d'utiliser des échantillons différents et bien caractérisés.

Remarque :

Pour les méthodes de mesure directe (pH, alcalinité, matières en suspension, DBO, azote Kjeldhal, conductivité, ...) les plans d'expérience concernant l'étude de la fonction d'étalonnage et de la limite de quantification selon la norme NF T 90-210 ne s'appliquent pas. Pour ces méthodes, il convient néanmoins de vérifier par d'autres moyens adaptés (blancs analytiques, vérifications métrologiques, analyses de solutions synthétiques....) :

- Le domaine d'application (sauf pour la détermination des matières en suspension)
- La limite basse de détermination du laboratoire (sauf pour la mesure du pH et de la conductivité)

7.5.2.2.3 Rendements : plan C

Pour les méthodes comprenant une étape préalable à l'analyse (extraction, minéralisation, ...), le laboratoire réalisera pour chaque matrice représentative visée l'étude des rendements à un niveau haut et un niveau bas.

En l'absence de critères de performances fixés par voie réglementaire ou normative, pour chaque niveau d'ajout, la moyenne des taux de récupération devrait être comprise entre 70 et

120 % (rendement absolu) avec un coefficient de variation défini et justifié par le laboratoire en conditions de reproductibilité intralaboratoires (critère d'acceptabilité de la méthode).

Le laboratoire définira sa politique en termes de correction des résultats par les rendements (correction ou non). Il appartient au laboratoire de prendre en compte dans le calcul d'incertitude le biais introduit par l'absence de prise en compte de correction des résultats par les rendements.

Pour une approche par des étalons internes marqués ou non, voire par dilution isotopique, la moyenne des taux de récupération (rendement relatif) devrait être comprise entre 30 et 140 % avec un coefficient de variation défini et justifié par le laboratoire en conditions de reproductibilité intralaboratoires.

7.5.2.2.4 Interférences

L'étude des interférences selon la norme NF T 90-210 sera réalisée pour les méthodes adaptées ou développées par le laboratoire.

Cette dernière sera également réalisée dans le cas de méthodes normalisées concernant une liste non finie de paramètres (exemple : NF EN ISO 6468, NF EN ISO 10695, ...).

Pour réaliser l'étude des interférences, le laboratoire pourra s'appuyer sur :

- La revue bibliographique
- L'examen des données brutes obtenues (exemple : chromatogrammes obtenus...)
- Les résultats d'essais d'ajout dosés obtenus et/ou des essais de comparaison de méthode
- L'étude des rendements et/ou de l'exactitude sur chaque type de matrice visée
- Tout autre essai permettant de démontrer la maîtrise des interférences

7.5.2.2.5 Exactitude : plan D

Le laboratoire réalisera une étude d'exactitude suivant le plan D de la norme NF T 90-210 pour :

- Des méthodes adaptées ou développées
- Des méthodes normalisées comprenant une liste non finie de paramètres

7.5.2.2.6 Estimation des incertitudes

Toute demande présentée à l'accréditation doit faire l'objet d'une estimation d'incertitude finalisée. Elle sera réalisée pour chaque matrice représentative définie par le laboratoire en prenant en compte les paramètres d'influences.

Pour l'estimation des incertitudes, le laboratoire pourra s'appuyer sur la norme NF ISO 11352 « Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité » et son avant-propos national.

Une estimation initiale des incertitudes de mesures pourra également être obtenue par une approche reproductibilité intermédiaire avec une prise en compte du biais voire une approche GUM.

L'extrapolation d'une incertitude à un niveau de concentration différent de celui pour lequel l'incertitude a été estimée est possible dès lors que cette extrapolation ne minimise pas l'incertitude estimée. Le recours à cette extrapolation fera l'objet d'une justification.

Il est fortement recommandé de vérifier la cohérence des valeurs initiales d'incertitude avec les valeurs d'incertitudes obtenues dans le temps par des approches contrôle interne ou essais interlaboratoires.

7.6 Echantillonnage et prélèvement

*NF EN ISO/CEI 17025 § 5.7
LAB REF 02 § 9.8*

Cette activité est décrite dans le guide technique d'accréditation LAB GTA 29.

Lorsque le laboratoire n'est pas accrédité pour cette activité ou lorsque le prélèvement n'a pas été effectué par le laboratoire, ce dernier s'assure des conditions de prélèvement afin de garantir l'intégrité de l'échantillon (information du client des recommandations pour le prélèvement et des conditions d'acheminement des échantillons, ...).

Lorsque le rapport sur les résultats ne couvre pas la prestation de prélèvement, il ne doit subsister aucune ambiguïté pour le client sur ce qui est effectivement couvert par l'accréditation (cf. document GEN REF 11). En outre, le rapport sur les résultats doit comporter toute réserve quant aux conditions d'acceptation à réception au laboratoire susceptible d'influencer l'interprétation des résultats.

7.7 Manutention des objets d'essai

NF EN ISO/CEI 17025 § 5.8

L'entrepreneur principal « responsable de la prestation » assume la responsabilité des conditions d'acheminement des échantillons (conditions garantissant leur intégrité préconisées par la méthode utilisée dans le cadre de l'essai ou analyse en laboratoire). En outre, dans le cas d'un transport réfrigéré, il s'assure que les températures des enceintes au départ, à chaque reconditionnement et à l'arrivée à l'organisme réalisant les analyses sont conformes aux exigences normatives et/ou règlementaires.

L'organisme réalisant les analyses s'assure également que le conditionnement et les conditions de transport (abri de la lumière, température et délai entre le prélèvement et la mise en analyse) sont conformes aux conditions normatives ou aux recommandations précisées lors de la revue de contrat.

L'organisme réalisant l'échantillonnage et les essais physico-chimiques des eaux sur site identifie sur une fiche terrain les informations spécifiques liées à l'échantillonnage et aux essais sur site.

En complément de la demande d'analyse, une fiche d'accompagnement est transmise à l'organisme réalisant les analyses. Le contenu type des fiches terrains et des fiches d'accompagnement est indiqué dans le guide technique d'accréditation LAB GTA 29.

Si l'échantillon reçu ne satisfait pas aux critères définis, il revient à l'entrepreneur principal d'analyser, conformément à ses dispositions relatives au traitement des travaux non conformes, les écarts rencontrés et de poursuivre ou non les travaux suivant l'impact et l'exploitabilité du résultat après avoir reçu l'accord du client. Dans une telle situation, et si le résultat reste exploitable, il peut être rendu sous couvert de l'accréditation, en spécifiant l'écart dans le rapport dans la mesure où cela est utile pour son interprétation. Dans le cas où la référence à l'accréditation a été explicitement demandée par le client lors de la revue de contrat et si le laboratoire a jugé le résultat exploitable, celui-ci est rendu sous couvert de l'accréditation avec les éventuelles réserves que le laboratoire pourra juger nécessaire d'ajouter. Une dérogation permanente aux critères définis ci-dessus n'est pas acceptable.

7.8 Assurer la qualité des résultats d'essai

NF EN ISO/CEI 17025 § 5.9
LAB REF 02 § 9.5

Le laboratoire doit disposer de procédures de maîtrise de la qualité pour s'assurer de la validité des essais réalisés.

7.8.1 Consommables

Les consommables (verrerie, solvants, filtres, flacons, cartouches d'extraction, etc) utilisés doivent être compatibles avec les essais réalisés et ne doivent donc pas entraîner d'interférence ou de contamination. Il appartient au laboratoire d'identifier les consommables dits critiques (ayant impact potentiel sur les résultats d'essais) et de s'assurer par des contrôles, a minima à chaque nouveau lot, de leur conformité vis-à-vis des méthodes d'essais mises en œuvre en fonction des exigences établies et des critères d'acceptation définis.

7.8.2 Contrôle qualité interne

7.8.2.1 Essais à blanc

Il appartient au laboratoire de vérifier selon une fréquence adaptée le niveau des :

- Blancs analytiques (blanc matrice)
- Blancs instrumentaux

A cet effet, il appartient également au laboratoire de définir les dispositions mises en œuvre vis-à-vis du niveau des blancs par rapport à la limite de quantification (soustraction, ré-extraction de l'échantillon, ...). Il pourra s'appuyer par exemple sur les dispositions de la norme ISO/TS 13530.

7.8.2.2 Contrôle de l'étalonnage

La fréquence des étalonnages est à adapter en fonction des principes de mesure, des matrices analysées et de l'activité du laboratoire.

A titre d'exemple l'étalonnage peut être réalisé quotidiennement ou à chaque série pour les méthodes par ICP, chromatographiques (GC/MS, LC/MS, ...).

Pour les méthodes par UV ou fluorimétrie, l'étalonnage peut être réalisé à des fréquences moins rapprochées si le laboratoire vérifie la pente de la droite d'étalonnage (exemple : deux points à 20 et 80 % du domaine d'étalonnage).

Il convient de réaliser le contrôle de la performance de la méthode le jour de l'analyse via :

- Le passage d'un point à la LQ (via la gamme d'étalonnage) lorsque l'étalonnage est réalisé quotidiennement ou à chaque série
- Ou un contrôle au niveau de la LQ lorsque l'étalonnage est réalisé à des fréquences moins rapprochées

Le laboratoire devra définir des critères d'acceptation pour ces contrôles.

La concentration des étalons utilisés sera vérifiée selon une procédure et une fréquence définie par des contrôles croisés indépendants (supports préparés indépendamment des supports d'étalonnage issus d'un fournisseur ou d'un lot différent). Toutefois, en cas d'impossibilité ou de difficulté à s'approvisionner (un seul fournisseur, molécule atypique...), le laboratoire pourra recourir à un même produit pur et utilisera des préparations indépendantes. Dans ce dernier cas il appartient au laboratoire de justifier ce choix et de s'assurer de la justesse de ses étalons (contrôle des concentrations des nouvelles préparations par rapport aux précédentes, essais croisés avec d'autres laboratoires, ...).

7.8.2.3 Contrôles intra-séries

Il appartient au laboratoire de vérifier la dérive de l'instrument en cours et en fin de série d'analyse par ré-analyse d'un point de la gamme d'étalonnage ou par l'analyse d'un point de contrôle indépendant.

Le bon déroulement du processus analytique (comprenant l'étape d'extraction) et de l'étape analytique (à partir de l'étape d'injection) peut être suivi par le biais de traceurs d'extraction et d'injection respectivement.

Il est rappelé que les traceurs ne sont pas utilisés à des fins de quantification.

Le laboratoire veillera à recourir à des traceurs aux caractéristiques représentatives des composés à analyser.

Pour les méthodes utilisant les principes MS et MS/MS, le recours aux traceurs est indispensable sauf si le laboratoire a recourt à des étalons internes.

7.8.2.4 Contrôle de l'absence de dérive de la méthode

Il appartient également au laboratoire de vérifier selon une fréquence définie l'absence de dérive de la méthode d'essai par un des moyens suivants :

- L'utilisation de MRC lorsqu'ils existent et sont adaptés (niveau de concentration et matrice)

- L'utilisation de MRI (exemple : ajouts dosés sur matrice réelle représentative de l'activité)
- L'utilisation de MRE (issus d'essais interlaboratoires)

Pour ses méthodes, le laboratoire suivra périodiquement les tendances sur une carte de contrôle.

Il appartient au laboratoire d'associer des critères d'acceptation à l'ensemble des contrôles qualité évoqués ci-dessus. Le laboratoire définira la périodicité de mise à jour des cartes de contrôle.

7.8.3 *Confirmations de résultats positifs*

Il appartient au laboratoire de définir dans ses procédures les règles de confirmation des résultats positifs (ajout dosé, dilution, réplique, ré-extraction, ...) ainsi que les règles de sélection des résultats rendus au client lorsque plusieurs résultats sont disponibles (exemple de critères de décision : isotopes, longueur d'ondes, transitions, ratio d'ions, temps de rétention).

7.8.3.1 Cas de l'analyse des micropolluants organiques

Pour la confirmation de résultats positifs il est possible de recourir à d'autres méthodes afin de confirmer l'absence ou la présence du composé recherché.

Il est ainsi possible de recourir :

- Au spectre DAD : le recours au spectre DAD est envisageable dans la mesure où il n'existe pas de doute sur l'identité de la molécule détectée et sur la plausibilité de la présence de cette dernière dans l'échantillon.
- A la détection par spectrométrie de masse : la détection en mode FULL SCAN est suffisante (interprétation du spectre de masse par comparaison avec ceux référencés dans une librairie de spectre). Pour la détection en mode SIM, le laboratoire se référera aux préconisations définies dans les normes techniques ou aux lignes directrices d'identification décrites dans les différents documents émanant d'organismes reconnus. Communément, la détection en mode SIM comportera au moins 3 ions caractéristiques. Le ratio signal/bruit de l'ion caractéristique le moins intense doit être supérieur à 3.
- A la détection MS/MS : la confirmation du composé détecté pourra être établie par comparaison suivant des critères de rapports des intensités entre les deux transitions ou par la comparaison des concentrations sur chacune des deux transitions avec un écart maximal admissible entre les deux valeurs.

En l'absence de deux transitions, le laboratoire devra justifier sa démarche pour conforter le diagnostic relatif à l'identification.

7.8.4 *Paramètres et critères d'identification des analytes*

Les tolérances affectées aux temps de rétention relatifs recommandées en fonction des systèmes chromatographiques sont : 2,5 % en LC et 0,5 % en GC.

En matière de détection par spectrométrie de masse, celle-ci peut être effectuée à l'aide de techniques telles que l'enregistrement de spectres de masse complets (balayage complet ou FULL SCAN) ou la mesure d'ions sélectionnés (Selected Ion Monitoring - SIM), la mesure de réactions sélectionnées (Selected Reaction Monitoring - SRM) ou d'autres techniques adaptées, associées aux modes d'ionisation appropriés.

Si la détermination est effectuée en enregistrant des spectres complets (mode FULL SCAN), la présence de tous les ions caractéristiques (ion moléculaire, adduits caractéristiques de l'ion moléculaire, ions fragments caractéristiques et ions isotopes) du spectre de référence ayant une abondance significative de 10 % est requise pour l'identification.

Si la détermination est effectuée par fragmentométrie (mode SIM et SRM), l'ion moléculaire sera de préférence l'un des ions diagnostiques sélectionnés (ion moléculaire, adduits caractéristiques de l'ion moléculaire, ions fragments caractéristiques et tous leurs ions isotopes). Les ions diagnostiqués ne doivent pas provenir exclusivement de la même partie de la molécule. Le rapport signal / bruit pour chaque ion diagnostiqué doit être ≥ 3 .

Dans les 2 modes (FULL SCAN et SIM), les intensités relatives des ions détectés, exprimées en pourcentage de l'intensité de l'ion le plus intense ou de la transition la plus intense, doivent correspondre à celles de l'étalon, à partir de solutions d'étalon ou d'échantillons supplémentés, à des concentrations comparables, mesurées dans les mêmes conditions.

Le laboratoire définira des tolérances maximales admissibles pour les intensités ioniques relatives dans un ensemble de techniques de spectrométrie de masse. Le tableau ci-dessous est donné à titre d'exemple.

Intensité relative (% du pic de base)	EI-GCMS (relative) (EI = impact électronique)	CI-GC/MS, GC/MSn, LC/MS, LC/MSn (relative) (CI = ionisation chimique)
≥ 50 %	+/- 10 %	+/- 30 %
≥ 20 % à 50 %	+/- 15 %	+/- 30 %
> 10 % à 20 %	+/- 20 %	+/- 30 %
≤ 10 %	+/- 50 %	+/- 30 %

Le laboratoire pourra également s'appuyer sur des documents officiels comme le guide SANCO/12571/2013.

7.8.5 Comparaisons inter laboratoires

Conformément à la politique ad hoc présentée dans le document LAB REF 02, sauf exigences réglementaires particulières, le laboratoire doit, lorsqu'elles existent et sont appropriées, participer aux comparaisons inter laboratoires pour démontrer leur compétence et assurer la qualité de ses résultats en privilégiant les comparaisons organisées par des organismes accrédités suivant la norme NF EN ISO/CEI 17043.

Lorsque aucun programme de comparaison n'existe, il appartient au laboratoire, pour assurer la cohérence de ses résultats, d'utiliser tous les moyens à sa disposition pour garantir la justesse des résultats obtenus (utilisation régulière de matériaux de référence, corrélation des

résultats avec ceux d'autres laboratoires, comparaisons des résultats avec ceux obtenus par des méthodes équivalentes).

L'exploitation de ces résultats sera réalisée conformément à la politique du Cofrac en matière de comparaisons inter laboratoires définie dans le document LAB REF 02.

7.9 Equipements et traçabilité du mesurage

*NF EN ISO/CEI 17025 § 5.5 et 5.6
LAB REF 02 § 9.3*

Les équipements de mesure critiques doivent faire l'objet d'un raccordement métrologique conformément aux dispositions décrites dans la norme NF EN ISO/CEI 17025 et le document LAB REF 02.

En l'absence de matériaux de référence certifiés (MRC) adaptés (niveaux de concentration et matrice), la vérification des appareils ci-dessous (liste non exhaustive) pourra être réalisée par l'utilisation de matériaux de référence (MRE ou MRI) :

- Chaines chromatographiques (exemples : liquide ou gazeuse couplées ou non à la spectrométrie de masse)
- Spectrophotomètre UV - Visible : l'utilisation de filtres raccordés aux étalons nationaux est fortement recommandée pour les analyses en lecture directe telles que la couleur et la chlorophylle faisant intervenir le coefficient spécifique d'absorption. L'utilisation de ce type de filtre est possible dans le cas des analyses colorimétriques. Toutefois, dans la mesure où la vérification de l'étalonnage du système d'analyse se fait par comparaison à une gamme d'étalonnage, il convient essentiellement que le laboratoire respecte la norme associée aux analyses colorimétriques et maîtrise sa gamme d'étalonnage.
- Automates d'extraction et de purification

Par ailleurs, le laboratoire suivra certaines préconisations pour :

- Les instruments volumétriques à piston (micropipettes, distributeurs de solvants) : un certificat d'étalonnage avec logotype Cofrac (ou de tout autre organisme signataire des accords de reconnaissance multilatéraux d'EA Etalonnage) permet d'assurer un raccordement au SI. Un raccordement interne au SI par pesée suivant une procédure détaillée est également recevable. De plus, une vérification régulière de ce matériel est fortement recommandée (niveau de risque à évaluer par le laboratoire en fonction de son utilisation).
- La verrerie jaugée de classe A (fioles, pipettes) : un contrôle métrologique n'est pas nécessaire mais peut être envisagé en cas de dérive analytique.
- Les chambres froides et réfrigérateurs : la température des enceintes de stockage des échantillons, des étalons et des consommables doit être contrôlée. Il est recommandé de réaliser une cartographie des chambres froides avant la première utilisation et de suivre la température à l'aide d'un thermomètre raccordé au SI (relevé mini/maxi suffisant). Pour les réfrigérateurs, une cartographie n'est pas nécessaire mais le thermomètre utilisé doit être raccordé au SI.

- Les étuves et fours : lorsqu'une norme définit une température avec une tolérance, il appartient au laboratoire d'apporter la preuve du respect de cette température (raccordement au SI) dans l'ensemble du volume utilisé de l'enceinte (cartographie).
- Les balances : le guide technique d'accréditation LAB GTA 95 « Etalonnage d'instruments de pesage à fonctionnement non-automatique » précise les exigences spécifiques relatives à l'étalonnage des instruments de pesage à fonctionnement non automatique. Ce document peut servir de guide aux laboratoires pour mettre en place une procédure adaptée à leur utilisation. Le laboratoire, en faisant son bilan d'incertitude suivant le modèle proposé dans ce guide, mettra en évidence les paramètres influents et adaptera sa procédure de contrôle (exemple : dans la plupart des cas, la mobilité n'est pas à vérifier car cette composante est négligeable et est incluse dans la répétabilité).
- Les solutions pour les mesures du pH et de la conductivité : l'utilisation de solutions dont la valeur est certifiée par un organisme accrédité garantit le raccordement au SI. Ces solutions peuvent être utilisés lors de contrôles périodiques (ou de maintenance). Avant utilisation de l'équipement, les contrôles pourront être réalisés par l'intermédiaire de solutions préparées à partir d'étalons commerciaux.

7.10 Rapport sur les résultats

NF EN ISO/CEI 17025 § 5.10
LAB REF 02 § 10

7.10.1 Rapport d'essais

Concernant la date d'exécution des essais, le laboratoire devra, a minima, préciser la première date de mise en analyse (1^{er} essai démarré au laboratoire en dehors des essais réalisés in situ) ou la période pendant laquelle ont été réalisés les essais. Il n'est pas acceptable de n'avoir aucune date d'analyse sur le rapport. Par ailleurs l'heure et la date de prélèvement figureront sur les rapports d'essais.

7.10.2 Déclarations de conformité et avis et interprétations

Les déclarations de conformité portant sur des analyses/essais réalisés dans leur totalité sous couvert de l'accréditation font partie intégrante du rapport et sont couvertes par l'accréditation. Ceci s'applique également pour les avis et interprétations (cf. document LAB REF 02).

L'origine des critères (textes réglementaires, cahier des charges etc.) sur lesquels s'appuie le laboratoire est clairement mentionné dans le rapport et conforme à la revue de contrat ou de demande.

Le laboratoire précisera en outre s'il a tenu compte ou non de ses incertitudes de mesure pour établir sa déclaration de conformité, conformément à la politique *ad hoc* présentée dans le document LAB REF 02.

Fin du document