



Analyses physico-chimiques des eaux

LAB GTA 05 - Révision 03

LA VERSION ELECTRONIQUE FAIT FOI





SOMMAIRE

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | OBJET DU DOCUMENT | 3 |
| 2 | REFERENCES ET DEFINITIONS | 3 |
| 2.1 | Principales normes et documents techniques | 3 |
| 2.2 | Principaux documents Cofrac | 4 |
| 2.3 | Principaux textes réglementaires en lien avec l'accréditation | 4 |
| 2.4 | Principales définitions..... | 4 |
| 3 | DOMAINE D'APPLICATION | 5 |
| 4 | MODALITES D'APPLICATION | 5 |
| 5 | MODIFICATIONS APPORTEES A L'EDITION PRECEDENTE | 6 |
| 6 | NOMENCLATURE DES ANALYSES ET EXPRESSION DES PORTEES | 6 |
| 7 | GUIDE DE LECTURE DES EXIGENCES NORMATIVES ET RECOMMANDATIONS..... | 6 |
| 7.1 | Introduction – Domaine d'application | 6 |
| 7.2 | Revue des demandes, appels d'offres et contrats | 7 |
| 7.3 | Personnel | 7 |
| 7.4 | Sélection, vérification et validation des méthodes | 8 |
| 7.4.1 | Sélection des méthodes d'essai | 8 |
| 7.4.2 | Vérification et validation de méthode..... | 8 |
| 7.4.2.1 | Choix des échantillons pour l'évaluation initiale des performances d'une méthode | 9 |
| 7.4.2.2 | Plans d'expérience | 10 |
| 7.4.2.3 | Stabilité des échantillons..... | 12 |
| 7.4.2.4 | Estimation des incertitudes..... | 12 |
| 7.4.2.5 | Transfert de méthode | 13 |
| 7.5 | Echantillonnage..... | 13 |
| 7.6 | Manutention des objets d'essai | 13 |
| 7.7 | Assurer la validité des résultats | 14 |
| 7.7.1 | Contrôle qualité interne..... | 14 |
| 7.7.1.1 | Recours aux étalons internes (recherche de composés organiques notamment) | 14 |
| 7.7.1.2 | Essais à blanc..... | 14 |
| 7.7.1.3 | Contrôle de l'étalonnage..... | 15 |
| 7.7.1.4 | Contrôles intra-séries..... | 15 |
| 7.7.1.5 | Contrôle de l'absence de dérive de la méthode | 15 |
| 7.7.1.6 | Confirmations de résultats positifs..... | 16 |
| 7.7.2 | Contrôle qualité externe..... | 16 |
| 7.8 | Equipements et traçabilité métrologique..... | 17 |
| 7.9 | Rapport sur les résultats..... | 18 |
| 7.9.1 | Rapport d'essais | 18 |



1 OBJET DU DOCUMENT

La norme NF EN ISO/IEC 17025 définit les exigences générales concernant la compétence des organismes d'évaluation de la conformité (OEC).

Au regard de certains documents internationaux (par exemple, EA-4/02, ILAC P9 etc.) le Cofrac s'attache à développer dans des guides techniques d'accréditation (GTA) qu'il publie, des recommandations spécifiques au(x) domaine(s) technique(s) considéré(s), en vue de guider les organismes dans la mise en œuvre des exigences du référentiel d'accréditation et en vue d'harmoniser les approches.

Ce document vise à établir des recommandations issues des bonnes pratiques admises dans le domaine et de la normalisation en vigueur. Il constitue un guide de lecture des exigences de ladite norme pour les analyses physico-chimiques des eaux.

Ce guide ne se substitue pas aux exigences réglementaires 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/IEC 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 précitée.

2 REFERENCES ET DEFINITIONS

Les termes utilisés dans ce document font appel à des définitions précisées dans la norme NF EN ISO/IEC 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

- NF EN ISO/IEC 17025 : 2017 « Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais », applicable depuis le 13 décembre 2017
- NF T 90-210 : Qualité de l'eau « Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire »
- FD T 90-230 : Qualité de l'eau « Caractérisation des méthodes d'analyses - Guide pour la sélection d'une matrice représentative d'un domaine d'application »
- XP T90-214 : Qualité de l'eau « Caractérisation d'une méthode - Critères pour l'évaluation d'une méthode d'analyse pour la détermination de composés organiques multi-classes par spectrométrie de masse »
- NF EN ISO 21253-1 : Qualité de l'eau - Méthodes d'analyse de composés multi-classes - Partie 1 : critères pour l'identification des composés cibles par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie de masse - Qualité de l'eau - Méthodes de composés multi-classes - Partie 1 : critères pour l'identification des composés cibles par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie de masse
- NF EN ISO 21253-2 : Qualité de l'eau - Méthodes d'analyse de composés multi-classes - Partie 2 : critères pour la détermination quantitative de composés organiques avec une méthode d'analyse de composés multi-classes - Qualité de l'eau - Méthodes d'analyse de composés multiclasses - Partie 2 : Critères pour la détermination quantitative de substances organiques avec une méthode d'analyse de composés multi-classes



- NF ISO 11352 : Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité
- 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
- NF EN ISO 5667-3 : Qualité de l'eau « Échantillonnage - Partie 3 : conservation et manipulation des échantillons d'eau »
- Guide SANTE : Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed
- NF EN ISO 17034 : Exigences générales pour la compétence des producteurs de matériaux de référence
- Référentiel d'analyses du contrôle sanitaire des eaux ANSES/LHN/REF-CSE

2.2 Principaux documents Cofrac

- LAB REF 02 « Exigences pour l'accréditation des laboratoires selon la norme NF EN ISO/IEC 17025 :2017 »
- LAB REF 05 : Règlement d'accréditation
- LAB REF 08 : Expression et évaluation des portées d'accréditation
- GEN REF 10 : Traçabilité des résultats de mesure – Politique du Cofrac et modalités d'évaluation
- GEN REF 11 : Règles générales pour la référence à l'accréditation et aux accords de reconnaissance internationaux
- LAB GTA 29 : Échantillonnages d'eau et essais physico-chimiques des eaux sur site
- LAB GTA 86 : Recommandations pour la mise en œuvre de la norme NF EN ISO/IEC 17025 en vue de l'accréditation des Laboratoires
- 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 11 janvier 2019 modifiant l'arrêté du 5 juillet 2016 relatif aux conditions d'agrément des laboratoires pour la réalisation des prélèvements et des analyses du contrôle sanitaire des eaux et l'arrêté du 19 octobre 2017 relatif aux méthodes d'analyse utilisées dans le cadre 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

- Domaine d'évaluation : ensemble des types d'eau auquel s'applique la méthode et gamme de concentrations sur laquelle a porté la validation
- 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'adresse aux :

- Laboratoires d'essais accrédités ou candidats à l'accréditation pour le domaine cité en objet ;
- Evalueurs du Cofrac, pour lesquels il constitue une base d'harmonisation pour l'évaluation ;
- Membres des instances du Cofrac (Comité de Section Laboratoires, Commissions d'Accréditation) ;
- Membres de la structure permanente du Cofrac ;
- Clients des laboratoires d'essais accrédités sur ce domaine ;
- Instances officielles concernées par ce domaine.

4 MODALITES D'APPLICATION

Le présent document est applicable à compter du **15 janvier 2021**.

Ce document contient à la fois des exigences et des recommandations.

Le terme « **doit** » est utilisé pour exprimer une exigence. Les exigences correspondent à la retranscription des exigences de la norme d'accréditation, du prescripteur ou de la réglementation, ou relèvent des règles d'évaluation et d'accréditation du Cofrac. Ainsi, dès lors que le texte reprend des exigences, elles sont surlignées en gris.



5 MODIFICATIONS APPORTEES A L'EDITION PRECEDENTE

Du fait des nombreuses mises à jour faites dans le document (notamment les références des § de la norme ISO/IEC 17025 v2017), les marques de révision ne sont pas indiquées dans ce guide.

Les modifications sont liées :

- à la prise en compte des nouveaux paragraphes de la norme NF EN ISO/IEC 17025 v 2017 ;
- à l'intégration de la référence au document GEN REF 10 « Traçabilité des résultats de mesure – Politique du Cofrac et modalités d'évaluation » ;
- à la prise en compte des exigences de la nouvelle version de la norme de validation de méthode NF T 90-210 ;
- à l'explicitation des recommandations sur le choix des échantillons pour l'évaluation initiale des performances d'une méthode ;
- à la prise en compte du référentiel d'analyses du contrôle sanitaire des eaux ANSES/LHN/REF-CSE concernant les eaux minérales naturelles.

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 des analyses physico-chimiques des eaux présentés dans le document LAB INF 05.

Tout type de flexibilité est envisageable dans le domaine des analyses physico-chimiques des eaux (cf. document LAB INF 05).

7 GUIDE DE LECTURE DES EXIGENCES NORMATIVES ET RECOMMANDATIONS

7.1 Introduction – Domaine d'application

Suivant le contexte dans lequel elle apparaît dans le présent document, la notion de **matrice** associée à une eau peut renvoyer :

- d'un point de vue de l'accréditation, aux différents types d'objets (soumis à analyse) éligibles à l'accréditation et susceptibles de figurer dans les portées d'accréditation. (NB : ces types d'objets sont limités en nombre) ;
- d'un point de vue technique, à l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques qui constituent une eau et qui lui sont propre.

L'accréditation peut ainsi être délivrée pour différentes matrices :

- Eaux douces : cette matrice comprend notamment les eaux destinées à la consommation humaine, les eaux de loisirs naturelles ou traitées (piscine), les eaux superficielles, les eaux souterraines, les eaux minérales naturelles non atypiques (cf. document ANSES)



- Eaux résiduelles
- Eaux salines et saumâtres
- Eaux de piscines (trihalométhanés exclusivement)
- Eaux minérales naturelles (telles que définies par le document ANSES). Cette matrice comprend les eaux fortement minéralisées et les eaux sulfurées.
- Eaux carbo-gazeuses (telles que définies par le document ANSES)

Considérant un **type d'eau** comme un ensemble d'eaux ayant de par leurs caractéristiques physico-chimiques un comportement homogène vis-à-vis de la méthode d'analyse utilisée (cf. NF T 90-210), un nombre non fini de types d'eaux est susceptible, compte tenu de leurs compositions, d'être assimilé aux matrices éligibles à l'accréditation mentionnées supra (exemple : eaux potables, eaux de rivière, eaux industrielles, eaux de procédés, eaux de gâchage, eaux d'hémodialyse, eaux de tours aéroréfrigérantes, etc)

7.2 Revue des demandes, appels d'offres et contrats

NF EN ISO/IEC 17025 § 7.1

Outre les méthodes mises en œuvre et les performances associées, 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, il convient que les échantillons parviennent 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.

A titre d'information, conformément à la norme d'échantillonnage NF EN ISO 5667-3 :

- la température du dispositif de réfrigération utilisé durant le transport des échantillons est de (5 ± 3) °C ;
- les délais d'acheminement sont compris dans les durées maximales de stockage avant analyse.

NB : une durée de conservation de 1 jour est à considérer comme 24 heures.

7.3 Personnel

NF EN ISO/IEC 17025 § 6.2
LAB REF 02 § 6.2

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.

Le processus de formation et d'autorisation du personnel peut être sanctionné par l'analyse qualitative (suivant des critères) de résultats issus de la réalisation d'essais en double avec un référent, l'utilisation de matériaux de référence ou d'échantillons issus de comparaisons interlaboratoires ou d'échantillons naturels dilués ou dopés.

La pertinence du processus de formation et d'autorisation du personnel est appréciée en termes de nombre et de représentativité des essais choisis (blancs, variations du type d'eaux, ...), 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.

Le processus de formation et d'autorisation du personnel peut être mené pour tout ou partie de la mise en œuvre d'une méthode comme l'étape de préparation (exemples : minéralisation, extraction...) ou l'étape d'analyse.



En évaluation, les compétences du personnel peuvent notamment être appréciées au travers des enregistrements en relation avec les exigences de compétence et de la réalisation de tout ou partie d'une prestation d'essai.

Par analogie avec le processus de formation et d'autorisation, le suivi de compétence est acté sur la base de critères objectifs préalablement définis (cf. ci-dessus). Les preuves du suivi de compétence sont disponibles.

7.4 Sélection, vérification et validation des méthodes

NF EN ISO/IEC 17025 § 7.2

7.4.1 Sélection des méthodes d'essai

Pour la mise en œuvre des méthodes d'essais le laboratoire s'appuie préférentiellement sur des méthodes reconnues publiées par l'AFNOR (y inclus ses notes publiques), le CEN, l'ISO voire des organismes techniques de renom (cf. LAB REF 08).

Cependant, le laboratoire a la possibilité d'appliquer des méthodes internes (généralement basées sur des normes). Le recours à des méthodes internes peut être réalisé en accord avec le client et/ou conformément à la réglementation lorsque cela est autorisé. Pour tout écart à une méthode reconnue et notamment une utilisation hors du champ d'application, la méthode est considérée comme « interne » et elle est validée.

Les méthodes de préparation sont intégrées à la validation de la méthode d'analyse et sont référencées dans les portées d'accréditation.

Notamment pour l'analyse des métaux, le laboratoire peut, indépendamment de la méthode d'analyse mise en œuvre, suivre des protocoles de minéralisation normalisés (NF EN ISO 15587-1 ou NF EN ISO 15587-2) ou des protocoles internes lorsque ces derniers s'écartent volontairement des prescriptions normatives. Le cas échéant le protocole interne de minéralisation du laboratoire doit être intégré à la validation de la méthode d'analyse.

Les portées d'accréditation font référence aux normes voire aux méthodes internes mises en œuvre pour l'étape de minéralisation ainsi que pour l'étape d'analyse.

La prise en compte des matières en suspension (MES) fait partie intégrante du dossier de validation pour l'ensemble des types d'eaux identifiées par le laboratoire (sauf si le laboratoire travaille et exprime le résultat sur la fraction dissoute). A cet effet, il appartient au laboratoire d'apporter la preuve de cette prise en compte dans le dossier de validation 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 matières en suspension pour l'analyse.

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

7.4.2 Vérification et validation de méthode

Il convient de différencier la notion de vérification de méthode de la notion de validation de méthode. La vérification de méthode consiste à s'assurer de la capacité du laboratoire à appliquer une méthode reconnue. Dans ce cadre, un protocole simplifié d'évaluation initiale des performances d'une méthode peut être mis en œuvre (cf. § 7.4.2.2).

Pour toute méthode reconnue ayant fait l'objet d'une adaptation ou toute méthode développée en interne, le laboratoire doit être à même de présenter à l'appui un dossier de validation conformément



aux exigences de la norme NF EN ISO/IEC 17025 et du document LAB REF 08. Une expertise documentaire, préalable à l'évaluation sur site, peut être requise afin que le Cofrac puisse se prononcer sur la recevabilité de la demande d'accréditation du laboratoire en vue de son évaluation sur site.

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

7.4.2.1 Choix des échantillons pour l'évaluation initiale des performances d'une méthode

L'évaluation initiale de la performance d'une méthode sera réalisée à partir d'échantillons d'eaux représentatifs du domaine d'application revendiqué. Il appartient au laboratoire d'inventorier le(les) type(s) d'eau(x) représentatif(s) de son activité ainsi que ceux qui peuvent être revendiqués à l'accréditation.

Il convient de distinguer la notion de domaine d'application d'une méthode de la notion de domaine d'évaluation de la performance d'une méthode. Dans le cadre de l'évaluation de méthode, le laboratoire peut définir au sein d'un domaine d'application revendiqué plusieurs domaines d'évaluation. Il convient d'argumenter ce choix. L'évaluation de la méthode est à répéter pour chacun des domaines d'évaluation retenus.

Exemple : pour la matrice Eaux douces pour valider les pesticides en injection directe LC/MS/MS, il convient généralement de constituer un domaine d'évaluation « eaux traitées » distinct d'un domaine d'évaluation « eaux superficielles ». L'évaluation de la méthode est ainsi menée pour les eaux traitées d'une part et les eaux superficielles d'autre part.

Afin de définir les domaines d'évaluation et par là même de cibler les échantillons représentatifs à utiliser dans le cadre de l'évaluation de méthode, le laboratoire peut s'appuyer sur la démarche suivante :

- 1) définition des objectifs visés en termes d'application afin de délimiter le domaine d'emploi prévu de la méthode ;
- 2) positionnement préalable du laboratoire sur les risques d'effets de matrice supposés ou avérés qui dépendent conjointement de :
 - la nature de l'analyte recherché ;
 - la matrice et ses constituants caractéristiques (exemple : teneur et nature des sels, matière organique dissoute, matières en suspension, pH, ...) ;
 - du principe d'analyse (colorimétrie, titrimétrie, ICP/OES, ICP/MS, GC/MS/MS, LC/MS/MS, extraction liquide/liquide, extraction solide/liquide, espace de tête, injection directe, ...).

En l'absence de limitation du domaine d'application, il appartient au laboratoire de démontrer que sa méthode est adaptée à tout le champ d'un type d'eau revendiqué dans le cadre de l'accréditation (ex : cas de la multiplicité des eaux résiduaires). Dans le cas contraire le laboratoire limite le domaine d'emploi de sa méthode aux types d'eaux utilisés lors de la validation.

Dans le cadre de l'évaluation de méthode, il est possible d'utiliser des échantillons provenant d'origines différentes pour un type d'eau donné, à condition que l'ensemble des échantillons ait un comportement homogène du point de vue de l'effet matrice. L'analyse de la variance inter-série peut permettre de vérifier cette l'homogénéité.

Il importe que les échantillons d'eaux utilisés dans le cadre de l'évaluation de méthode soient caractérisés selon :

- leur origine (eaux de consommation humaine, souterraines, superficielles, traitées, résiduaires d'entrée de station d'épuration, résiduaires de sorties d'épuration, industrielles...)
- leurs caractéristiques physico-chimiques (pH, conductivité, ions majeurs, teneur en COT, teneur en MES, nécessité de minéralisation...)



Les caractéristiques des échantillons sont identifiées dans le dossier de validation de la méthode ou dans le champ d'application des modes opératoires des méthodes du laboratoire.

Le laboratoire choisit par ordre de préférence ses échantillons d'étude parmi les matériaux suivants :

- 1) Matrice réelle dopée en 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) Matrice réelle dopée et diluée avec ajustement des caractéristiques modifiées par la dilution (MRE, MRI) notamment en vue de la prise en compte des interférences
- 5) Matrice reconstituée dopée. A cet effet, le laboratoire peut s'appuyer sur le guide FD T90-230 pour la sélection d'un type d'eau représentatif d'un domaine d'application. Note : pour la détermination de la LQ des éléments majeurs (calcium, chlorures, sulfates, sodium, magnésium...) l'utilisation d'eau déminéralisée est acceptable sous justification.

7.4.2.2 Plans d'expérience

L'utilisation de la norme NF T 90-210 comme protocole à suivre pour l'évaluation initiale des performances d'une méthode est fortement recommandée. L'utilisation d'une autre méthode d'évaluation initiale des performances est justifiée et apporte des garanties équivalentes.

De manière générales, l'évaluation des performances d'une méthode comprend :

- l'étude de la fonction d'étalonnage si nécessaire ;
- l'étude de l'exactitude à différents niveaux de concentration incluant la vérification d'une limite de quantification présupposée ;
- l'estimation du rendement d'extraction pour les méthodes qui le nécessitent ;
- l'étude des interférences pour les méthodes adaptées et/ou développées par le laboratoire.

NB : l'évaluation des performances d'une méthode peut comprendre la détermination d'une limite de détection. Le cas échéant, les modalités de détermination de la limite de détection et la probabilité de détection associée sont définies (cf. ISO/TS 13530 par exemple).

En accord avec les recommandations de la norme NF T 90-210, il appartient au laboratoire de justifier ses choix en termes de conduite de mise en œuvre des essais à réaliser dans le cadre de l'évaluation des performances d'une méthode.

Le protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode décrit dans la norme NF T 90-210 s'applique aux méthodes normalisées adoptées par le laboratoire et à celles adaptées ou développées par le laboratoire.

Dans le cadre d'une méthode normalisée, le laboratoire peut se limiter à étudier la fonction d'étalonnage et vérifier l'exactitude de la méthode au niveau de la limite de quantification présupposée.

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

Le laboratoire évalue dans le temps les performances de sa méthode (en particulier en l'absence d'EIL). Ceci permet de définir et de faire évoluer la fréquence de suivi périodique du processus analytique (cf. § 7.7.1.5).

Cas particuliers :

Pour les paramètres suivants pH et DBO sans dilution, il n'est pas nécessaire de vérifier une limite de quantification suivant le plan d'expérience mentionné dans la norme NF T 90-210.



Par ailleurs conformément à la norme NF T 90-210, il n'est pas nécessaire de réaliser l'étude d'étalonnage lorsque la méthode ne nécessite pas un étalonnage faisant intervenir l'analyte (matières en suspension, DBO, azote Kjeldahl...) ou lorsque l'évaluation porte sur une méthode d'analyse qui utilise un étalonnage intégré à l'appareil.

7.4.2.2.1 Exactitude : plan B

Le laboratoire réalise une étude d'exactitude à d'autres niveaux que celui de la LQ suivant le plan B de la norme NF T 90-210 pour :

- Des méthodes développées
- Des méthodes reconnues comprenant une liste non finie de paramètres

Cas spécifique aux Eaux minérales naturelles :

En complément du guide ANSES/LHN/REF-CSE - Version 3, une demande d'extension d'accréditation d'un laboratoire aux matrices « Eaux minérales naturelles » ou « Eaux carbogazeuses » d'une méthode déjà accréditée (caractérisée ou validée) sur la matrice « Eaux douces » peut être présentée sur la base d'un plan d'expérience simplifié. Ce dernier consiste pour chaque matrice (Eaux minérales naturelles ou Eaux carbogazeuses) en un dopage à 2 niveaux de concentration dont la limite de quantification. Ces essais sont à réaliser en double.

Note : Ce plan d'expérience simplifié ne permet pas de calculer les incertitudes de mesure sur les matrices atypiques. Si le laboratoire considère qu'elles sont équivalentes à celles des autres eaux douces, il justifie son choix (en comparant par exemple les performances intrinsèques de la méthode sur la base des incertitudes). Ces incertitudes peuvent également être surveillées à partir des Zeta scores lorsque des essais inter laboratoires sont organisés sur les matrices atypiques.

Dans la mesure où la méthode ne fait déjà pas l'objet d'une accréditation sur la matrice « Eaux douces » ou si les critères définis ci-dessus ne sont pas respectés, le laboratoire est dans l'obligation d'effectuer une validation complète de la méthode.

Nota bene : il convient de limiter l'utilisation de ce schéma de validation simplifié au seul cas exposé ci-dessus.

7.4.2.2.2 Rendements :

Pour les méthodes comprenant une étape préalable à l'analyse (extraction, concentration ...), le laboratoire réalise pour chaque type d'eau représentatif visé l'étude des rendements.

A cet effet, outre la norme NF T 90-210, le laboratoire peut s'appuyer sur les normes XP T 90-214, NF EN ISO 21253-1 et NF EN ISO 21253-2.

Le laboratoire définit 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.

7.4.2.2.3 Interférences

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

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

Pour réaliser l'étude des interférences, le laboratoire peut 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 d'eau visée
- Tout autre essai permettant de démontrer la maîtrise des interférences



7.4.2.3 Stabilité des échantillons

Le laboratoire se fixe 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) voire les prescriptions publiées par des organismes techniques de renom (cf. LAB REF 08 : exemple AQUAREF).

Le laboratoire peut 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 opposable). 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.

Toute méthode pour laquelle la durée de mise en analyse dépasse la durée prévue par les exigences normatives, ou réglementaires ou proposées par les organismes techniques de renom est référencée comme une méthode interne et elle doit être validée sur ce point.

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

Outre les plans d'expérience mentionnés au § 7.4.2.2, le dossier de validation de méthode du laboratoire peut comporter pour les méthodes développées ou pour les méthodes reconnues qui n'en font pas mention, une étude sur :

- Les conditions d'utilisation des stabilisants
- La stabilité des composés dans le flaconnage utilisé pour le prélèvement à une concentration proche de la limite de quantification à partir d'un type d'eau représentatif et, le cas échéant, en présence de l'agent de conservation.

NB : Une attention particulière convient d'être apportée aux substances métabolites issues de la transformation d'une forme mère. La concentration initiale des métabolites au moment du prélèvement peut être modifiée par une nouvelle dégradation en sous-produits. Par ailleurs l'intégrité de la concentration initiale des métabolites peut aussi être altérée par une dégradation de la forme mère si elle est également présente dans l'échantillon. Il convient donc, dans la mesure du possible, de prendre en compte la stabilité de la molécule mère pour établir le délai de mise en analyse du métabolite.

Exemple : pour les métabolites ESA- ou OXA-métolachlor, les tests de stabilité peuvent être réalisés en présence de métolachlor. Il convient que le délai maximum de mise en analyse défini par le laboratoire pour les métabolites soit cohérent avec le délai défini pour la molécule mère (le délai pour les métabolites ne peut pas excéder celui de la molécule mère).

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

7.4.2.4 Estimation des incertitudes

Toute demande présentée à l'accréditation doit faire l'objet d'une estimation d'incertitude finalisée. Elle sera réalisée pour chaque domaine d'évaluation défini lors de la validation de méthode et au moins pour chaque matrice revendiquée à l'accréditation.

Pour l'estimation des incertitudes, le laboratoire peut 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 peut également être obtenue par une approche reproductibilité intermédiaire avec une prise en compte du biais voire une approche GUM.



A défaut d'une vérification par le calcul voire par l'expérimentation, 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.

Le laboratoire définit des règles d'arrondissements concernant les valeurs d'incertitudes déterminées.

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.

7.4.2.5 Transfert de méthode

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, de l'étalonnage et des contrôles de qualité interne. Dans tous les cas, il appartient au laboratoire de justifier sa démarche pour les transferts de méthode notamment la nécessité ou non de revalider complètement la méthode en fonction du contexte (évolution des matrices traitées, modification du domaine d'étalonnage, ...) et d'évaluer l'impact sur l'incertitude de mesure.

7.5 Echantillonnage

NF EN ISO/IEC 17025 § 7.3
LAB REF 02 § 7.3

Les recommandations du Cofrac concernant l'activité d'échantillonnage et de prélèvement sont décrites 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, ...).

Dans le cas où le laboratoire n'a pas été chargé de l'étape de prélèvement, il doit être stipulé dans le rapport que les résultats s'appliquent à l'échantillon tel qu'il a été reçu.

De même lorsque les étapes de prétraitements que constituent la décantation ou la filtration sont réalisées par une autre entité (accréditée ou non), le rapport d'essai doit mentionner cette information.

NB : En accord avec la norme NF EN ISO 5667-3, il est fortement recommandé de réaliser la filtration des eaux souterraines sur le terrain lorsqu'il est envisagé d'analyser les métaux dissous. En cas d'impossibilité, le rapport d'essai indique clairement les raisons de l'impossibilité et le délai entre le prélèvement et la filtration.

Que le prélèvement ait été réalisé ou non sous accréditation, le rapport sur les résultats doit comporter toute réserve quant aux conditions d'acceptation à réception au laboratoire susceptibles d'influencer l'interprétation des résultats. Ainsi, par exemple, lorsque l'heure et la date de prélèvement ne sont pas accessibles, le rapport d'analyse inclut un avertissement mentionnant les résultats susceptibles d'être affectés par ce défaut d'information.

7.6 Manutention des objets d'essai

NF EN ISO/IEC 17025 § 7.4

En général, l'entrepreneur principal « responsable de la prestation » assume la responsabilité des conditions d'acheminement des échantillons. 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 réglementaires.



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 (cf. ci-dessus).

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.

A titre d'exemple, les résultats obtenus à l'issue de l'analyse d'un échantillon traité (après l'accord du client préalable) hors des délais de mise en analyse prédéfinis peuvent, s'ils sont exploitables, être rapportés sous le couvert de l'accréditation. L'exploitabilité des résultats (absence d'impact) doit faire l'objet d'une justification (cf. § LAB REF 02). L'indication du dépassement ainsi que les éventuelles réserves ajoutées par le laboratoire doivent être mentionnées dans le rapport d'essai. Par ailleurs, une situation qui conduirait à un dépassement systématique des délais de mise en analyse n'est pas acceptable.

7.7 Assurer la validité des résultats

NF EN ISO/IEC 17025 § 7.7
LAB REF 02 § 7.7

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

7.7.1 Contrôle qualité interne

7.7.1.1 Recours aux étalons internes (recherche de composés organiques notamment)

Afin de diagnostiquer, de réduire voire de corriger les effets matrices (interférences spécifiques de type physiques, transport, pertes, suppression d'ionisation, suppression d'atomisation...), le laboratoire peut recourir à des étalons internes (Note : les étalons internes ne corrigent pas les interférences non spécifiques de type spectrales, additives, isobariques...).

De manière générale, le recours aux étalons interne est fortement recommandé. Dans le cas contraire le laboratoire justifie son choix.

Dans le cas des composés organiques, les étalons internes marqués seront privilégiés. Pour ce domaine d'emploi, la pertinence du choix des étalons internes est décrite dans la norme XP T90-214. Le laboratoire porte un regard critique sur la réponse de l'étalon interne introduit dans les échantillons analysés de manière à s'assurer que l'obtention d'un rendement anormalement bas par rapport au rendement habituellement retrouvé (celui généralement obtenu lors de l'évaluation initiale des performances de la méthode) ne compromet pas la capacité de la méthode à atteindre la limite de quantification habituellement annoncée.

7.7.1.2 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 peut s'appuyer par exemple sur les dispositions de la norme ISO/TS 13530.



7.7.1.3 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 ou peut découler des résultats du contrôle qualité interne mis en œuvre au sein 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 par des contrôles adaptés l'absence de dérive de la pente de la droite d'étalonnage (exemple : deux points à 20 et 80 % du domaine d'étalonnage) et la limite de quantification.

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
- Un contrôle de la LQ en fin de série est recommandé lorsque le risque de dérive du système analytique est avéré (ex : longue séquence analytique lors la recherche de composés organiques en ICP/MS...)

Le laboratoire définit des critères d'acceptation pour ces contrôles.

Contrôle des solutions étalons :

La concentration des étalons utilisés est 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 peut recourir à un même produit pur et utilise 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, ...).

7.7.1.4 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 veille 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 recours à des étalons internes.

7.7.1.5 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)



Dans la mesure où les étalons internes avec une représentativité démontrée vis-à-vis des composés recherchés ont un comportement stable dans le temps (taux de récupération stable sur la base de critères préalablement définis) leur stabilité est suffisante pour justifier l'absence de dérive de la méthode et de ses incertitudes associées.

7.7.1.6 Confirmations de résultats positifs

Il appartient au laboratoire de définir dans ses procédures les règles d'identification des analytes détectés lors de résultats positifs (exemple de critères de décision : isotopes, longueur d'ondes, transitions, ratio d'ions, temps de rétention). Si besoin le laboratoire peut recourir à une confirmation des résultats (ajout dosé, dilution, réplique, ré-extraction, ...). A cet effet le laboratoire peut s'appuyer sur la norme XP T 90-214 ou le guide SANTE.

Le laboratoire peut également définir des règles de sélection des résultats rendus au client lorsque plusieurs résultats sont disponibles.

7.7.2 **Contrôle qualité externe**

Conformément à la politique ad hoc présentée dans le document LAB REF 02, sauf exigences réglementaires particulières, le laboratoire doit, lorsqu'ils existent et sont appropriés, participer à des essais d'aptitude pour démontrer sa compétence et assurer la qualité de ses résultats. Dans le cadre d'une demande initiale ou d'extension, les résultats relatifs aux essais d'aptitudes doivent être disponibles lors de l'évaluation sur site. Dans le cas contraire, le laboratoire doit démontrer sa performance par la mise en œuvre d'autres moyens tels que :

- des résultats de comparaisons interlaboratoires (cf. LAB REF 02),
- des comparaisons des résultats avec ceux obtenus par des méthodes équivalentes,
- le recours à MRC, MRI, MRE (cf. ci-dessus)

NB : Concernant les essais d'aptitude, il est recommandé aux laboratoires de ne pas limiter l'exploitation des résultats à la seule valeur du z-score lorsque plusieurs répétitions ont été réalisées dans le cadre de l'essai d'aptitude. Le z-score peut en effet résulter d'une moyenne de résultats très éloignés de part et d'autre de la moyenne mais symétriques autour de cette valeur. Ainsi, pris séparément, des résultats individuels peuvent conduire à une valeur de z-score non satisfaisante à l'inverse de celle déduite à partir d'une moyenne des répétitions. Il convient ainsi que l'exploitation des résultats d'essais d'aptitude soit réalisée à l'aune de la pratique du laboratoire en matière de restitution des résultats d'essais en routine (essai unique ou plusieurs répétitions par essais).

De manière générale, pour le suivi des tendances des contrôles de ses méthodes, le laboratoire peut mettre en place des cartes de contrôle périodiquement mises à jour ou tout autre suivi de données. Quels que soient les outils mis en œuvre, il importe que la surveillance de la validité des résultats permette de détecter des tendances afin de mettre en œuvre toute action de correction dans le but d'éviter que des résultats incorrects soient fournis.

Il appartient au laboratoire d'associer des critères d'acceptation à l'ensemble des contrôles qualité évoqués au § 7.7.



7.8 Equipements et traçabilité métrologique

NF EN ISO/IEC 17025 § 6.4 et 6.5
LAB REF 02 § 6.4 et 6.5

Les consommables (verrerie, solvants, filtres, flacons, cartouches d'extraction, etc.) utilisés doivent être compatibles avec les essais réalisés et n'entraîne pas d'interférence ou de contamination. Il appartient au laboratoire d'identifier les consommables pouvant avoir un impact sur les résultats d'essais et de s'assurer par des contrôles, par exemple 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.

Les équipements de mesure doivent faire l'objet d'un raccordement métrologique conformément aux dispositions décrites dans la norme NF EN ISO/IEC 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) peut 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

Par ailleurs, le laboratoire suit 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, met en évidence les paramètres influents et adapte 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 utilisées lors de contrôles périodiques (ou de maintenance). Avant utilisation de l'équipement, les contrôles peuvent être réalisés par l'intermédiaire de solutions préparées à partir d'étalons commerciaux.

7.9 Rapport sur les résultats

NF EN ISO/IEC 17025 § 7.8
LAB REF 02 § 7.8

7.9.1 Rapport d'essais

Conformément au document Cofrac GEN REF 11, à moins qu'il n'existe un accord contractuel avec le client, le laboratoire doit rendre sous accréditation les rapports relevant de prestations de sa portée d'accréditation.

Toutefois l'émission hors accréditation de rapports portant sur des prestations incluses dans la portée d'accréditation est interdite lorsque l'accréditation est rendue obligatoire (réglementairement ou contractuellement) ou lorsque les rapports sont mis à disposition ou envoyés à des tiers (le public ou les autorités). Par conséquent lorsque des prestations d'analyses physico-chimiques des eaux sont réalisées dans le cadre du contrôle sanitaire ou dans le cadre du contrôle environnemental, les rapports d'essais doivent être émis sous accréditation (hors cas ponctuels pour lesquels suite à des travaux non conformes un impact avéré sur les résultats a été constaté. En cas d'impact sur les résultats, ces derniers ne peuvent en effet être rapportés sous le couvert de l'accréditation).

Conformément à la norme NF EN ISO/IEC 17025, les résultats sont fournis de manière exacte, claire, non ambiguë. Ainsi :

- Concernant la date d'exécution des essais, le laboratoire précise, au moins, 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 figurent sur les rapports d'essais.
- Il ne doit pas y avoir d'ambiguïté entre l'identité de l'analyte réellement dosé et les possibilités d'expression des résultats.

Dans le cas des composés organiques ioniques et dissociables dans l'eau, la propriété mesurée est généralement la partie organique du sel (et non le contre-ion qui n'est pas identifié par l'analyseur). Ainsi dans la portée d'accréditation la caractéristique recherchée ne peut donc faire référence au contre-ion.

Exemple : il n'est pas acceptable de restituer [diquat-chlorure] = x µg/L. Il convient plutôt d'exprimer le résultat de la manière suivante : diquat = x µg diquat-chlorure/L.

De manière analogue dans le cas des métaux, il n'est, à titre d'exemple, pas acceptable de restituer CaO = x µg/L si c'est la forme élémentaire du calcium qui est analysée. Dans le cas où la forme oxyde est requise, il convient plutôt d'exprimer le résultat de la manière suivante : Ca = x µg CaO/L.

- Le report de résultats issus de la somme de résultats individuels de composés ne fait pas l'objet d'une accréditation spécifique dans les portées d'accréditation (exemple : sommes des PCB, HAP...). Les laboratoires peuvent ainsi rapporter sous accréditation les résultats issus de la somme de composés dans la mesure où :
 - Les différentes contributions au calcul sont-elles mêmes rapportées sous accréditation ;



- Les règles relatives au calcul de la somme notamment la prise en compte des résultats dont la valeur est inférieure à la LQ sont convenues avec le client lors de la revue de contrat.

Toutefois des déterminations issues de calculs peuvent faire l'objet d'une accréditation dans les portées d'accréditation dans la mesure où ces dernières représentent des caractéristiques intrinsèques à l'échantillon (exemple : dureté calcique et magnésienne, azote global...).

Cas des composés coélués :

Ce cas est à différencier du cas de la somme de résultats individuels de composés exposé ci-dessus. La somme de composés coélués fait l'objet d'une accréditation à part entière dans les portées d'accréditation. En effet, en cas d'absence de séparation chromatographique des composés (exemples : m+p xylène,alachlor ESA + acetochlor ESA) l'accréditation pour des paramètres coélués est possible sous réserve que le laboratoire puisse justifier que les composés coélués ont des contributions relatives au signal du détecteur équivalentes.

- Tout avertissement ou réserve mentionnés dans un rapport résultant de la gestion de travaux non conformes mentionnent dans la mesure du possible précisément les paramètres concernés et non simplement se rapporter à une famille de composés (exemple : composés organiques).

LA VERSION ELECTRONIQUE FAIT FOI