

Cédric Rivier*, Christelle Stumpf*, Guillaume Labarraque*, Gilles Hervouët*, Michèle Désenfant*, Marc Priel*, Jean-Max Rouyer**, Marie-Philippe Seiller**

Matériaux de référence et essais d'aptitude : deux outils au service de la qualité des analyses

RÉSUMÉ

Les Matériaux de référence et les essais d'aptitude constituent deux éléments essentiels et complémentaires dans la démarche d'assurance qualité d'un laboratoire. La participation du Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE) à un essai d'aptitude organisé par le Bureau interprofessionnel d'études analytiques (Bipea), portant sur l'analyse du mercure et du sélénium dans une eau d'alimentation, a permis d'assurer la traçabilité des mesures des laboratoires aux unités du Système International (SI). Ce nouveau type de collaboration pourrait ouvrir la porte à de nouveaux schémas de traçabilité en analyse chimique.

MOTS-CLÉS

Matériau de référence, essai d'aptitude, traçabilité, dilution isotopique, métrologie chimique

Reference materials and proficiency tests : two tools for analysis quality

SUMMARY

Reference materials and proficiency testing are two essential and complementary components of a laboratory quality assurance system. The participation of the Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE) to a proficiency test organized by the Bureau interprofessionnel d'études analytiques (Bipea) on mercury and selenium determination in drinking water, could ensure the traceability of laboratory measurements to the SI units. This new kind of collaboration could lead to new traceability schemes for chemical analysis.

KEYWORDS

Reference material, proficiency testing, traceability, isotopic dilution, chemical metrology

I – Introduction

La récente mise en place de l'ISO/CEI 17025 (1) a renforcé le besoin de développer des schémas de traçabilité spécifiques aux analyses chimiques et physico-chimiques. Ces schémas s'appuient, aujourd'hui, essentiellement sur l'utilisation de Matériaux de référence certifiés.

Contrairement aux grandeurs physiques (masse, température, longueur...), l'étalonnage de l'instrument de mesure, en analyse chimique, ne suffit généralement pas à garantir la traçabilité des mesures (2, 3). Hormis les cas, rares, où la matrice des étalons est quasiment identique à celle des

échantillons analysés (analyses par fluorescence X par exemple) et où les étalons subissent l'ensemble du processus analytique, notamment les étapes de préparation (extraction, minéralisation, filtration...), il est indispensable d'utiliser deux types d'étalons pour assurer la traçabilité des mesures :

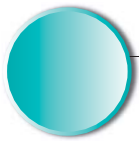
- les solutions étalons, utilisées pour calibrer les instruments de mesure ;

- les Matériaux de référence « à matrice ». Ces matériaux sont, généralement, des échantillons réels dont la matrice est proche de celle des échantillons du laboratoire. Ils sont, notamment, utilisés pour évaluer la justesse des méthodes d'analyse.

Le nombre de Matériaux de référence actuelle-

* LNE - 1 rue Gaston Boissier - 75724 Paris cedex 15 - Tél. : 01 40 43 37 59 - Fax : 01 40 43 37 37 - E-Mail : cedric.rivier@lne.fr

** Bipea - 6/14 avenue Louis Roche - 92230 Gennevilliers - Tél. : 01 47 33 65 32 - Fax : 01 40 86 92 59 - E-Mail : jmrouyer@bipea.org



NOTE

Cet article a fait l'objet d'une conférence au colloque Spectr'Atom 2005 qui s'est tenu à Pau du 6 au 8 avril 2005.

ment disponibles dans le monde est estimé à 20 000. Malgré cette valeur élevée, il en manque un nombre considérable, essentiellement dans les secteurs « émergents » tels que l'environnement, l'agroalimentaire, le médical... Etant donné les coûts liés à la production de ces Matériaux, il est illusoire de penser qu'il existera des Matériaux de référence certifiés « à matrice » pour tous les paramètres analysés en routine et dont les matrices seraient en parfaite adéquation avec les échantillons des laboratoires.

Les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires sont un autre outil au service des laboratoires pour déterminer leurs performances. Plus de 800 essais différents ont été dénombrés en Europe, chaque essai couvrant souvent des dizaines de paramètres. Dans les secteurs émergents, le nombre de paramètres et de matrices couverts par ces essais est bien plus important que celui couvert par les Matériaux de référence certifiés. A titre d'exemple, le domaine de l'eau peut être cité : 250 paramètres différents sont traités au cours des essais d'aptitude alors que seulement une trentaine de paramètres est actuellement couverte par des Matériaux de référence certifiés « à matrice ». Les essais d'aptitude apparaissent donc comme un outil indispensable et permettent de pallier un déficit de Matériaux de référence certifiés dans certains secteurs. Cependant, la traçabilité des valeurs assignées utilisées pour les essais d'aptitude ne peut, très souvent, pas être établie. En effet, les valeurs assignées sont, généralement, déterminées à partir de calculs statistiques prenant en compte l'ensemble des résultats des laboratoires (5). Ces valeurs peuvent donc être sujettes à d'éventuels biais qu'il convient d'examiner afin d'éviter des problèmes d'interprétation des résultats.

II - Assurer la traçabilité des valeurs assignées

La démarche proposée par le Laboratoire national de métrologie et d'essais consiste à collaborer avec les organisateurs d'essai d'aptitude afin de fournir une valeur de référence à certains échantillons utilisés au cours d'essais d'aptitude.

Cette démarche repose sur la mise en œuvre de la dilution isotopique par ICP/MS dont le principe a été détaillé dans un précédent article de Spectra Analyse (6). Cette méthode, reconnue par le Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) comme méthode primaire, est maintenant souvent utilisée dans le cadre de la certification de Matériaux de référence « à matrice ».

Cette méthode est appliquée au LNE depuis de nombreuses années. Elle a été validée au cours de comparaisons interlaboratoires internationales (7) et elle constitue désormais l'un des maillons essentiels de la chaîne de traçabilité pour les analyses d'éléments traces.

Le principe de notre démarche est de mettre en

œuvre la dilution isotopique pour l'analyse d'échantillons utilisés au cours d'essais d'aptitude puis de comparer la valeur obtenue par dilution isotopique à la valeur assignée calculée par l'organisateur de l'essai d'aptitude à partir des résultats des participants, ceci afin de garantir la traçabilité de la valeur assignée et de détecter d'éventuels biais par rapport à la valeur de référence certifiée.

Cette démarche a été appliquée, au cours d'un essai d'aptitude organisé par le Bureau InterProfessionnel d'Etudes Analytiques (Bipea), à l'analyse du mercure et du sélénium dans une eau d'alimentation.

III - Conditions de réalisation de l'essai d'aptitude

L'essai d'aptitude « Eau d'alimentation – Composés minéraux et traces » concerné par cette étude a été organisé au mois de décembre 2004 dans le cadre du circuit 34 « Eaux : analyses physico-chimiques » du Bipea.

L'échantillon d'eau d'alimentation a été dopé par le Bipea afin d'obtenir des concentrations voisines de 40 µg/L pour le sélénium et 4 µg/L pour le mercure.

57 laboratoires ont participé à l'analyse du sélénium, 53 à l'analyse du mercure.

Les principales méthodes analytiques mises en œuvre par les laboratoires ont été :

- l'absorption atomique par génération de vapeurs froides, selon la norme NF EN 1483 (8) pour l'analyse du mercure ;
- l'absorption atomique four, NF EN ISO 15586 (9), et l'ICP/OES, NF EN ISO 11885 (10), pour l'analyse du sélénium.

Les valeurs assignées ainsi que leur incertitude ont été déterminées à partir de méthodes statistiques robustes (11).

Deux spectromètres ICP/MS ont été utilisés pour les analyses par dilution isotopique :

- un spectromètre ICP/MS quadripolaire PQ Excell muni d'une cellule de collision pour l'analyse du sélénium ;
- un spectromètre à double focalisation, électrostatique et magnétique, Axiom, simple collecteur pour l'analyse du mercure.

Pour chaque élément, quatre déterminations indépendantes ont été réalisées.

Les incertitudes ont été évaluées selon le guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (12).

IV - Résultats

Les distributions des données brutes, observées dans les figures 1 et 2, démontrent une bonne cohérence entre les résultats des laboratoires.

Il faut, cependant, noter qu'une valeur supérieure à 10 µg/L pour le mercure et que deux valeurs supérieures à 90 µg/L pour le sélénium n'ont pas été

Matériaux de référence et essais d'aptitude : deux outils au service de la qualité des analyses

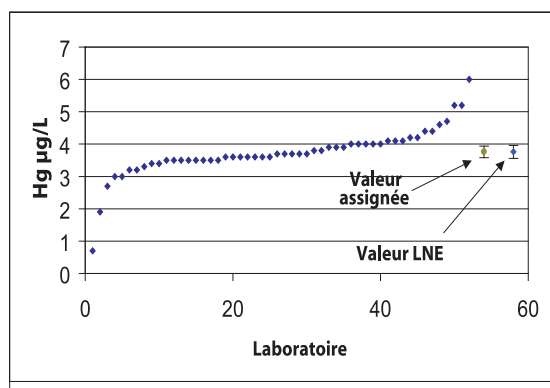


Figure 1

Résultats de l'essai d'aptitude – concentration de mercure dans une eau d'alimentation – 1 valeur supérieure à 10 µg/L non représentée.

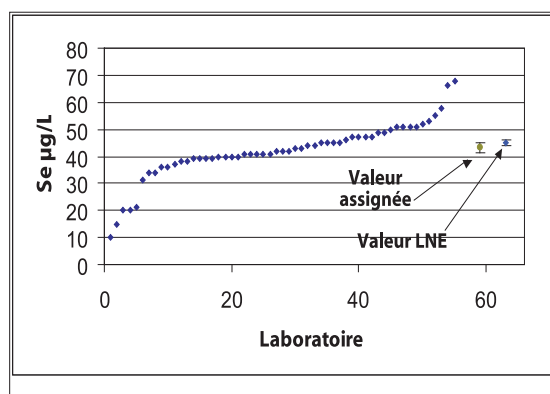


Figure 2

Résultats de l'essai d'aptitude – Concentration de sélénium dans une eau d'alimentation – 2 valeurs supérieures à 90 µg/L non représentées.

représentées sur les graphiques. Ces valeurs ont été prises en compte dans le calcul des valeurs assignées.

Outre une assez bonne cohérence entre les laboratoires, les résultats démontrent une parfaite cohérence entre la valeur assignée et la valeur de référence, toutes deux égales à 3,76 µg/L. Les incertitudes sont très voisines : l'écart-type robuste de la valeur assignée est égal à 0,09 µg/L, l'incertitude-type de la valeur de référence LNE, principalement due à l'incertitude de l'isotopie du mercure donnée par IUPAC, vaut 0,10 µg/L.

Bien que l'accord soit moins bon que pour le mercure, les résultats ne montrent pas de différence significative (à un niveau de confiance de 95%) entre la valeur assignée (43,2 µg/L) et la valeur de référence LNE (44,90 µg/L).

L'incertitude-type de la valeur de référence (0,54 µg/L) est, par contre, deux fois plus faible que celle de la valeur assignée (1,0 µg/L).

Pour ces deux essais d'aptitude, la traçabilité de la valeur assignée est ainsi démontrée et il est légitime de considérer que la méthode d'analyse du mercure dans les eaux d'alimentation selon la norme NF EN 1483 et que les méthodes d'analyse du sélénium dans les eaux d'alimentation selon les

normes NF EN ISO 15586 et NF EN ISO 11885 ne présentent pas de biais significatif, à ces niveaux de concentration.

V - Conclusions et perspectives

Comme il a été dit en introduction, l'objectif, pour le développement de chaînes de traçabilité en analyse chimique, n'est pas de multiplier à l'infini le nombre de Matériaux de référence certifiés « à matrice ». Bien que leur développement doive être poursuivi, il est indispensable d'intégrer plus fortement les essais d'aptitude dans les futures chaînes de traçabilité en analyse chimique.

Les résultats d'essais d'aptitude souffrent aujourd'hui d'un manque de traçabilité métrologique et l'étude menée par le Bipea et le LNE démontre qu'il est possible de pallier ce problème et de lever tout éventuel doute sur la valeur assignée en les accompagnant de résultats obtenus par méthode de référence.

Des collaborations du même type que celle initiée par le LNE et le Bipea commencent à se mettre en place, entre laboratoires nationaux de métrologie et organisateurs d'essais d'aptitude, dans différents pays européens.

La collaboration Bipea-LNE se poursuit et des recherches sont en cours pour réaliser ce même type d'étude sur des éléments et des matrices pour lesquels des difficultés analytiques particulières ont été observées. Notre souhait est aussi d'appliquer cette démarche aux composés organiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) NF EN ISO/CEI 17025, Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais, AFNOR, 2000
- (2) Traceability in Chemical Measurement - A guide to achieving comparable results in chemical measurement, EURACHEM/CITAC Guide, 2003
- (3) Meeting the Traceability requirements of ISO 17025 - An Analyst's Guide, LGC Valid Analytical Measurement, 2nd edition, 2003
- (4) Guide ISO/CEI 43-1, Essais d'aptitude des laboratoires par intercomparaison - Partie 1 : Développement et mise en oeuvre de systèmes d'essais d'aptitude, 2ème édition, 1996
- (5) ISO/FDIS 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, 2005
- (6) STUMPF C., LABARRAQUE G., La dilution isotopique par ICP/MS : une méthode de référence pour l'analyse d'éléments traces, *Spectra Analyse*, 2003, 234, **32**, 14-18
- (7) STUMPF C., LABARRAQUE G., La métrologie analytique inorganique par spectrométrie de masse ICP/MS ; seconde phase de développement, *Revue Française de Métrologie*, 2005, **1**, 7-17
- (8) NF EN 1483, Qualité de l'eau - Détermination du mercure, 1997
- (9) NF EN ISO 15586, Qualité de l'eau - Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite, 2004
- (10) NF EN ISO 11885, Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction, 1998
- (11) NF ISO 5725-5, Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 5 : Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée, 1998
- (12) NF ENV 13005, Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, 1999