

Rôle d'un laboratoire national de métrologie en vue d'assurer la traçabilité des valeurs assignées issues des essais d'aptitudes

Role of a national metrology institute to ensure the traceability of assigned values of proficiency testing schemes

Paola FISICARO, Guillaume LABARRAQUE et Philippe CHARLET

Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), 1 Rue Gaston Boissier, 75724 Paris Cedex 15, France, paola.fisicaro@lne.fr.

Résumé

Les matériaux de référence certifiés et les essais d'aptitudes sont des moyens essentiels pour l'assurance de la qualité des analyses des laboratoires du terrain. Cependant la traçabilité aux unités SI des valeurs assignées par les essais d'aptitudes, déterminées à partir des résultats de l'ensemble des participants, n'est en général pas établie. Depuis quelques années le LNE collabore avec des organisateurs d'essais d'aptitudes. La collaboration consiste à fournir des valeurs de référence obtenues par une méthode primaire, notamment la dilution isotopique, afin d'établir des schémas de traçabilité pour les analyses chimiques.

MOTS CLÉS : MÉTROLOGIE CHIMIQUE, ESSAIS D'APTITUDE, TRAÇABILITÉ.

Abstract

Certified Reference Materials (CRMs) and Proficiency Testing Schemes (PTS) are essential means to assure the quality of analyses performed by routine laboratories. Nevertheless the traceability to SI units of values assigned by PTS, usually obtained from the results of all participants, is not established. LNE has started a few years ago a collaboration with PTS providers with the aim of providing reference values obtained by a primary method, i.e. isotope dilution ICP/MS, in order to establish traceability schemes for chemical analyses.

KEY WORDS: METROLOGY IN CHEMISTRY, PROFICIENCY TESTING, TRACEABILITY.

1. Introduction

L'accréditation des laboratoires d'analyse est un moyen essentiel pour l'assurance de la qualité et pour l'assurance de la comparabilité des résultats. Après la mise en place de la norme ISO/CEI 17025 [1], les laboratoires du terrain ont renforcé leur besoin de développer des schémas de traçabilité spécifiques aux analyses chimiques et physico-chimiques. Ces schémas s'appuient essentiellement sur l'utilisation de Matériaux de Référence Certifiés (MRC). Bien que les MRC disponibles soient environ 20 000 dans la banque de données COMAR [2], leur nombre est encore très insuffisant et on estime qu'ils ne couvrent que 10 % des besoins des utilisateurs.

Les essais d'aptitude sont des essais interlaboratoires servant à évaluer les performances des laboratoires d'analyse. Au niveau européen, la banque de données EPTIS [3] recense plus de 800 essais d'aptitude couvrant l'ensemble des différents secteurs d'activité, particulièrement celui de la chimie. Le nombre de paramètres et de matrices étudiés lors de ces intercomparaisons est très important, par exemple 250 paramètres uniquement dans le domaine de l'eau. Les essais d'aptitude sont donc un outil indispensable qui

permettent de pallier un manque de MRC dans certains secteurs.

Cependant la traçabilité des valeurs assignées, prises en général comme les valeurs consensuelles de l'ensemble des participants, n'est pas établie pouvant de ce fait entraîner des problèmes d'interprétation et d'exploitation des résultats par la présence de biais éventuels. C'est pour cette raison que le LNE a entrepris une démarche auprès de certains organisateurs d'essais d'aptitude français, BIPEA (Bureau InterProfessionnel d'Etudes Analytiques), AFSSA (Association Française de Sécurité Sanitaire des Aliments), LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de Qualité de l'Air), AGLAE (Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement), afin de fournir des valeurs de référence obtenues par une méthode primaire, la dilution isotopique, en vue de valider les valeurs consensuelles des laboratoires participants aux campagnes.

2. Traçabilité de la valeur consensuelle

Dans le guide ISO 43-1 [4], une certaine hiérarchisation en terme de traçabilité au SI dans les méthodes pour la détermination de la valeur assignée est établie :

1. Valeurs calculées par un modèle mathématique ;
2. Valeurs de référence certifiées ;
3. Valeurs de référence ;
4. Valeurs consensuelles basées sur laboratoires sélectionnés ;
5. Valeurs consensuelles de l'ensemble des participants.

La valeur consensuelle de l'ensemble des participants se situe au niveau le plus bas dans cette échelle pour garantir la traçabilité et c'est la méthode habituellement utilisée par les organisateurs d'essais d'aptitudes. La valeur assignée et son incertitude sont calculées soit à partir de la méthode robuste, ISO 5725-5 algorithme A [5], qui permet de travailler sur la totalité des résultats, soit avec la méthode classique, ISO 5725-2, en éliminant des valeurs aberrantes par les tests de Cochran et Grubbs [6].

La performance des laboratoires est le plus souvent évaluée par le z-score ($z = (x_i - X) / s^*$, avec x_i valeur de l'échantillon i ; X moyenne des résultats des laboratoires et s^* l'écart type robuste.

Une façon d'assurer un niveau plus haut de traçabilité est l'utilisation de MRC comme échantillon testé (*via* le certificat d'étalonnage) mais cela représenterait un coût très élevé pour les organisateurs et donc pour les laboratoires. Par ailleurs leur nombre est assez restreint.

Des valeurs de référence obtenues à l'aide de méthodes primaires apparaissent comme une bonne alternative. En les comparant aux valeurs consensuelles des laboratoires, elles permettent de mettre en évidence des écarts éventuels occasionnés par des biais analytiques.

3. Méthodes et résultats

L'action du LNE a porté sur quelques paramètres jugés prioritaires par les organisateurs d'essais d'aptitude. Les valeurs de référence ont été établies par dilution isotopique appliquée à la technique ICP/MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*).

La technique DI-ICP/MS est reconnue comme méthode primaire par le Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) du CIPM (Comité international des poids et mesures). Son principe et l'approche métrologique développée au LNE sont décrits dans différents articles [7, 8]. Elle est maintenant largement utilisée pour la certification de matériaux de référence à « matrice » et elle constitue désormais l'un des maillons essentiels de la chaîne de traçabilité pour les analyses d'éléments traces. Afin de valider cette méthode sur une grande variété de matrices dans le domaine environnemental et alimentaire, le LNE participe à des campagnes de comparaisons internationales entre Laboratoires Nationaux de Métrologie (LNM).

Les analyses présentées ici ont été effectuées à partir d'un ICP/MS à spectromètre de masse quadripolaire muni d'une cellule de collision (PQ Excell) ou d'un ICP/MS à double focalisation, électrostatique et magnétique, (Axiom) simple collecteur. Les valeurs de référence résultent de quatre déterminations indépendantes et les incertitudes associées sont évaluées selon le guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM).

Une double exploitation des résultats est faite, l'une habituelle, à partir de la valeur assignée issue de l'ensemble des résultats des participants, et l'autre, à partir des valeurs de référence fournies par le LNE. Une comparaison entre la valeur assignée et la valeur de référence est établie sur le principe de l'écart normalisé :

$$E_N = \frac{X_{réf} - \bar{X}_{ass}}{\sqrt{u_{réf}^2 + u_{ass}^2}} < 2 ,$$

avec $u_{réf}$: incertitude type sur la valeur de référence ;
 u_{ass} : incertitude type sur la valeur assignée.

Si E_N est inférieur à 2, il n'y a pas de différence significative entre les deux valeurs (avec un niveau de confiance de 95 %). A l'inverse, si E_N est supérieur à 2, un écart significatif est constaté et il conviendra d'en déterminer les raisons.

Pour les exemples présentés ci-après, la valeur assignée représente la moyenne robuste (x_i) des laboratoires et son incertitude type est :

$$u_{ass} = 1,25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}} ,$$

avec p le nombre de participants et s^* l'écart type robuste.

s^* est calculé selon l'algorithme présenté dans la norme ISO 5725-5 [5] et repris par l'ISO/FDIS 13528 [9] :

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*) / (p-1)}$$

Les estimations robustes x^* et s^* peuvent être calculées par itération, c'est-à-dire en mettant à jour plusieurs fois les valeurs de x^* et s^* , jusqu'à ce que le processus converge.

La tolérance représentée sur les graphiques (fig. 1-3) par des barres horizontales est déterminée comme étant égale à 2 fois l'écart type robuste.

3.1. Cas I : eau d'alimentation

L'essai d'aptitude « eau d'alimentation – composés minéraux et traces » concerné par cette étude a été organisé dans le cadre du circuit « Eaux : analyses physico-chimiques » du BIPEA. Cette eau d'alimentation a été dopée en éléments minéraux pour atteindre des valeurs cibles.

En accord avec l'organisateur, le LNE a fourni des valeurs de référence pour l'analyse du mercure et du sélénium.

Environ soixante laboratoires ont participé à cette campagne en appliquant la norme NF EN 1483 [10] pour l'analyse du mercure par vapeur froide et les normes NF EN ISO 15586 [11], la spectrométrie d'absorption atomique (AA) four, et NF EN ISO 11885 [12], ICP, pour le sélénium.

La distribution des valeurs obtenues sur le mercure est donnée sur la figure 1.

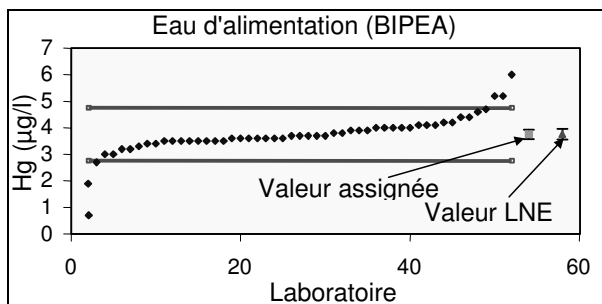


Fig. 1. – Analyse du mercure dans l'eau.

Outre une assez bonne cohérence entre les laboratoires, les résultats montrent une parfaite cohérence entre la valeur assignée et la valeur de référence.

Sur le sélénium l'accord est un peu moins bon, mais les résultats ne montrent pas de différence significative, comme indiqué dans le tableau 1.

Les écarts normalisés sont respectivement pour le mercure $E_N = 0,43$ et pour le sélénium $E_N = 1,67$.

Pour ces deux éléments, la traçabilité de la valeur assignée, c'est-à-dire la moyenne robuste, est ainsi démontrée et il est légitime de considérer que les méthodes d'analyses appliquées à ces teneurs dans une eau d'alimentation ne présentent pas de biais analytiques significatifs.

Tableau 1
Campagne BIPEA.

	Hg (µg/l)		Se (µg/l)	
	BIPEA	LNE	BIPEA	LNE
Moyenne	3,70	3,76	43	44,90
Incertitude type	0,09	0,10	1	0,54
Tolérance	1,0		16	
Maximum	4,7	4,8	59	61
Minimum	2,7	2,8	27	29
Effectif	53		57	
Écart type robuste	0,5		8	
Hors tolérance	6	7	9	9

3.2. Cas II : particules atmosphériques

Dans le cadre du Laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), le LNE a fourni des valeurs de référence à l'École des Mines de Douai, (EMD), pour une comparaison inter laboratoires concernant les quatre polluants métalliques arsenic, cadmium, nickel et plomb contenus dans des particules en suspension dans l'air ambiant. En plus de l'exercice habituel d'analyse de filtres impactés, le LNE a produit une solution étalon à partir de particules collectées par l'EMD afin de distinguer l'étape de minéralisation des filtres impactés de celle de l'analyse proprement dite de l'intercomparaison.

Une dizaine de laboratoires, prestataires de service, ont participé à cette campagne en respectant la norme EN 14902. L'arsenic étant un élément mono-isotopique, la valeur de référence fournie par le LNE a été établie par la méthode des ajouts dosés gravimétriques avec étalon interne. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2
Particules atmosphériques.

Élément	As (µg/l)		Cd (µg/l)		Ni (µg/l)		Pb (µg/l)	
	Lab	LNE	Lab	LNE	Lab	LNE	Lab	LNE
Moyenne	2,39	2,30	1,179	1,102	2,99	3,39	25,99	26,72
Incertitude type	0,17	0,06	0,046	0,018	0,21	0,055	1,53	0,39
Écart normalisé	0,5		1,6		1,8		0,5	
Tolérance	0,9		0,24		1,1		7,9	

Les techniques d'analyse utilisées par les laboratoires ont été l'AA four et l'ICP/MS. Il y a une bonne cohérence entre les valeurs assignées (moyennes robustes) et les valeurs de référence car tous les écarts normalisés sont inférieurs à 2. La traçabilité des valeurs assignées est démontrée. La figure 2 montre la distribution des résultats pour le nickel.

La dispersion se situe dans un intervalle relatif de $\pm 20\%$, ce qui signifie que l'étape de l'analyse proprement dite est loin d'être négligeable dans le

processus de mesure de polluants métalliques d'un filtre impacté de poussières atmosphériques.

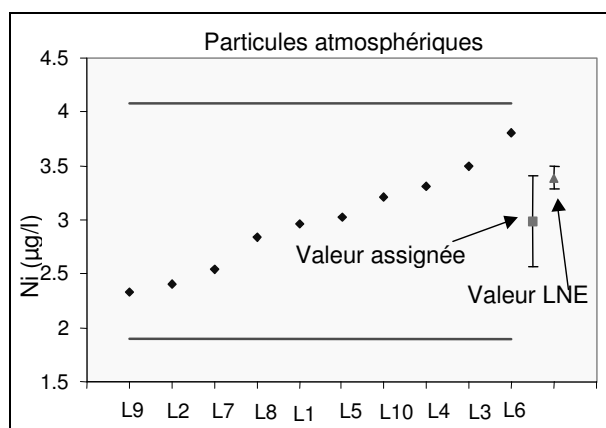


Fig. 2. – Analyse du nickel dans des particules atmosphériques.

3.3. Cas III : matrices alimentaires

Initiée en 2005, la collaboration avec l'unité CIME (Contaminants inorganiques et minéraux de l'environnement) de l'AFSSA s'est traduite par la participation du LNE à plusieurs comparaisons interlaboratoires portant sur l'analyse du cadmium, du mercure et du plomb dans des produits carnés, notamment du foie de génisse, et des produits de la pêche, notamment du thon rouge. Les échantillons sont des produits frais non dopés. Une vingtaine de laboratoires a participé à ces campagnes en respectant des protocoles internes validés par l'unité CIME. Les techniques d'analyse employées sont essentiellement l'AA four et flamme. En général, le traitement statistique des résultats de ces campagnes se fait suivant la norme ISO 5725-2 avec élimination des valeurs aberrantes, en utilisant les tests de Cochran (3 valeurs pour le cadmium) et Grubbs (2 valeurs pour le mercure). Il a été demandé au LNE de comparer ce traitement au traitement statistique robuste de la norme 5725-5 algorithme A. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3

Comparaison des traitements statistiques des données.

	ISO 5725-2	ISO 5725-5
Cd (µg/g) <i>Foie de génisse</i>	0,027 ± 0,002	0,028 ± 0,002
Pb (µg/g) <i>Foie de génisse</i>	0,131 ± 0,014	0,131 ± 0,013
Hg (µg/g) <i>Thon</i>	0,851 ± 0,046	0,825 ± 0,062

Les incertitudes sont prises à 2 fois les incertitudes types ($k = 2$) avec :

$$u_{5725-5} = 1,25 \times \frac{s_{reproductibilité}^*}{\sqrt{p_{labos}}}$$

$$u_{5725-2} = \frac{s_{reproductibilité}}{\sqrt{p_{labos}}}$$

La moyenne robuste sur le mercure est un peu plus faible que la moyenne classique qui élimine 2 valeurs faibles mais il n'y a pas de différence significative entre les modes de dépouillement à un niveau de confiance de 95 %.

Les valeurs de référence obtenues par dilution isotopique ont été comparées aux moyennes robustes, reportés dans le tableau 4.

Tableau 4
Campagne AFSSA n° 1.

	AFSSA	LNE	E_N
Cd (µg/g) <i>Foie de génisse</i>	0,028 ± 0,002	0,036 3 ± 0,001 9	5,4
Pb (µg/g) <i>Foie de génisse</i>	0,131 ± 0,013	0,141 ± 0,003 4	1,5
Hg (µg/g) <i>Thon</i>	0,825 ± 0,062	0,860 ± 0,037	0,97

La traçabilité des valeurs assignées, (moyennes robustes), est assurée pour ces concentrations dans le cas du plomb, dans le produit carné, et du mercure dans le produit de la pêche. En revanche, un biais est mis en évidence pour le dosage du cadmium, comme le montre la figure 3.

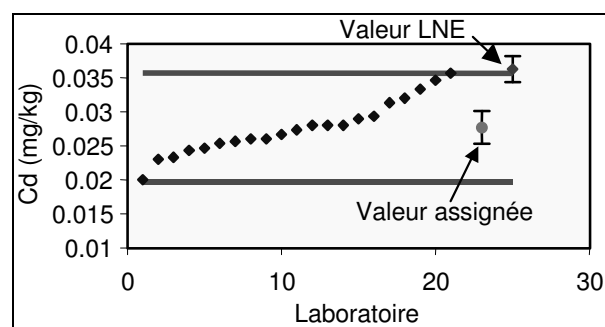


Fig. 3. – Analyse du cadmium dans une matrice alimentaire.

Pour cette comparaison, les laboratoires ont fourni des résultats par défaut. Afin d'en identifier les raisons, l'organisateur a eu la charge de recenser les critères méthodologiques pouvant expliquer cet écart.

Le LNE a participé à une seconde campagne pour l'analyse du cadmium dans deux produits de la pêche, le thon rouge, les résultats sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5
Campagne AFSSA n° 2.

	AFSSA	LNE	E_N
Cd (µg/g) <i>Thon A</i>	0,022 ± 0,002	0,0237 ± 0,0009	1,55
Cd (µg/g) <i>Thon B</i>	0,058 ± 0,004	0,0610 ± 0,0010	1,43

Pour le produit de la pêche la valeur assignée, (moyenne robuste), et la valeur de référence sont en bon accord à deux niveaux de concentrations différents.

L'écart observé sur l'analyse du cadmium dans le foie de génisse peut être lié à la matrice très différente de celle du poisson. Ce phénomène mérite d'être élucidé en participant à d'autres essais d'aptitude sur ce type de matrice. Il est cependant sans conséquence pour le consommateur car le seuil réglementaire pour le cadmium dans le foie de génisse est dix fois supérieur à ce qui a été dosé lors de ces campagnes [13].

4. Conclusions

La traçabilité des analyses chimiques est fortement liée à l'utilisation de matériaux de référence certifiés mais leur nombre n'est pas suffisant pour couvrir la demande des utilisateurs. Par conséquent les campagnes d'essais d'aptitude peuvent être des outils indispensables pour garantir la fiabilité des analyses faites par les laboratoires. Néanmoins elles manquent de traçabilité métrologique. La démarche du LNE montre qu'il est possible d'utiliser une méthode primaire, notamment la dilution isotopique, pour fournir des valeurs de références et assurer la traçabilité des valeurs assignées.

Il est souhaitable que cette collaboration entre le LNE et les organisateurs d'essais d'aptitude se poursuive sur des éléments et des matrices pour lesquels des difficultés analytiques ont été observées. Cette démarche du LNE devrait très prochainement s'appliquer aux composés organiques. Des collaborations similaires sont également en cours dans d'autres pays européens.

Références

- [1] AFNOR NF EN ISO/CEI 17025, 2000, « Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais ».
- [2] COMAR, www.comar.bam.de.
- [3] EPTIS, www.eptis.bam.de.
- [4] ISO/CEI 43-1, 1996, Guide « Essais d'aptitude des laboratoires par inter comparaisons – Partie 1 ».
- [5] NF ISO 5725-5, 1998, « Application de la statistique – Partie 5 ».
- [6] NF ISO 5725-2, 1998, « Application de la statistique – Partie 2 ».
- [7] STUMPF C. et LABARRAQUE G., « la dilution isotopique par ICP/MS : une méthode de référence pour l'analyse d'éléments traces », *Spectra Analyse*, **234**, 2003, 14-18.
- [8] STUMPF C. et LABARRAQUE G., « la métrologie chimique inorganique par spectrométrie de masse ICP/MS ; seconde phase de développement », *Revue française de métrologie*, **1**, 2005, 7-17.
- [9] ISO/FDIS 13528, 2005, "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons".
- [10] NF EN 1483, 1997, « Qualité de l'eau – Détermination du mercure ».
- [11] NF EN ISO 15586, 2004, « Qualité de l'eau – Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite ».
- [12] NF EN ISO 11885, 1998, « Qualité de l'eau – Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction ».
- [13] Règlement (CE) n° 466/2001 de la Commission du 8 mars 2001, « Fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires », *Journal officiel des Communautés européennes*, JO L 77 du 16 mars 2001, et son rectificatif, JO L 304 du 21 novembre 2001.