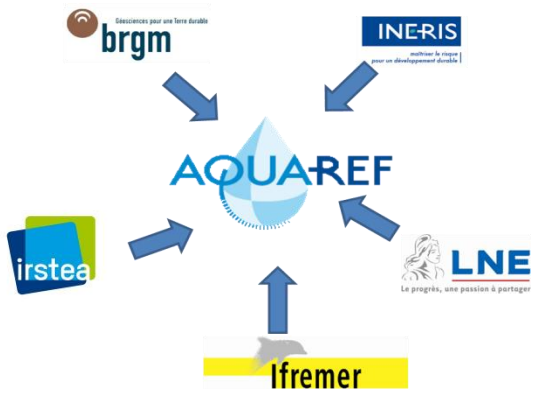


Limites de quantification : norme NF T90-210 pour les analyses chimiques environnementales
Choix des matrices représentatives

JP Ghestem

Géosciences pour une Terre durable
brgm

AQUAREF



- **Consortium créé en 2007 (financement et pilotage ONEMA)**
- **Objectif principal**
  - **Assister les pouvoirs publics (Ministère, ONEMA, Agences de l'Eau, …) dans leur politique de mise en œuvre de la DCE**
- **En lien avec cette présentation**
  - **Participation aux travaux de normalisation**
  - **Enjeux liés à la qualité de la données (notion essentielle de LQ)**
  - **Participation aux groupes d'expert européens sur la mise en place de la Directive Cadre Eau**
  - **Appui au ministère sur la mise en place de l'agrément des laboratoires**
  - **…**

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Plan de la présentation

- **Contexte**
- **Les exigences réglementaires**
- **La norme NF T90-210**
- **La notion de matrice représentative**
- **Lien avec l'estimation des incertitudes à la LQ**

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Contexte

- **Programmes de surveillance de la qualité des eaux notamment dans le cadre de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau**
  - Eau, sédiments, biote
- **Sélection des laboratoires par appels d'offre**
  - Capacités analytiques et performances à justifier pour toute la durée du marché
  - Besoin de robustesse sur ces performances
- **Très forte concurrence entre laboratoires**
  - Sur la maitrise des méthodes
  - Sur leur performance (LQ notamment)
- **Autres besoins environnementaux**
  - GT Laboratoire Sols SSP piloté par le Ministère et animé par le BRGM
  - Réflexion actuelle dans le domaine des sols sur l'estimation des LQ

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Contexte

> Limite de quantification : un paramètre important

- Elément contractuel Laboratoire/Client
- Exigences réglementaires sur la LQ
  - Agréments,
  - Directives européennes
- Très grande majorité des résultats concernant les micropolluants « inférieurs à LQ »
- Forte incertitude au niveau de la LQ

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Contexte

> Limite de quantification : un paramètre important

- Malheureusement parfois « course à la LQ »
  - Valeurs environnementales (NQE) très faibles fixées par des tests écotoxicologiques sans prise en compte des capacités analytiques
  - Certaines valeurs inaccessibles pour la très grande majorité des laboratoires

    Ex : NQE Tributylétain: 0,0002 µg/l



Besoin d'une méthodologie commune et robuste

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Réglementation

> Directive européenne sur l'assurance et le contrôle qualité dans le cadre de la DCE

- Directive 2009/90/CE
- Objectif :
  - Fiabilité des données dans le cadre DCE (accréditation, EIL, MDR, …)
  - Exigences de performance (LQ, incertitude)
  - Définition commune de la limite de quantification

Un multiple donné de la limite de détection pour une concentration de l'analyte qui peut raisonnablement être déterminée avec un degré d'exactitude et de précision acceptable. La limite de quantification peut être calculée à l'aide d'un étalon ou d'un échantillon approprié, et peut être obtenue à partir du point le plus bas sur la courbe d'étalonnage, à l'exclusion du témoin

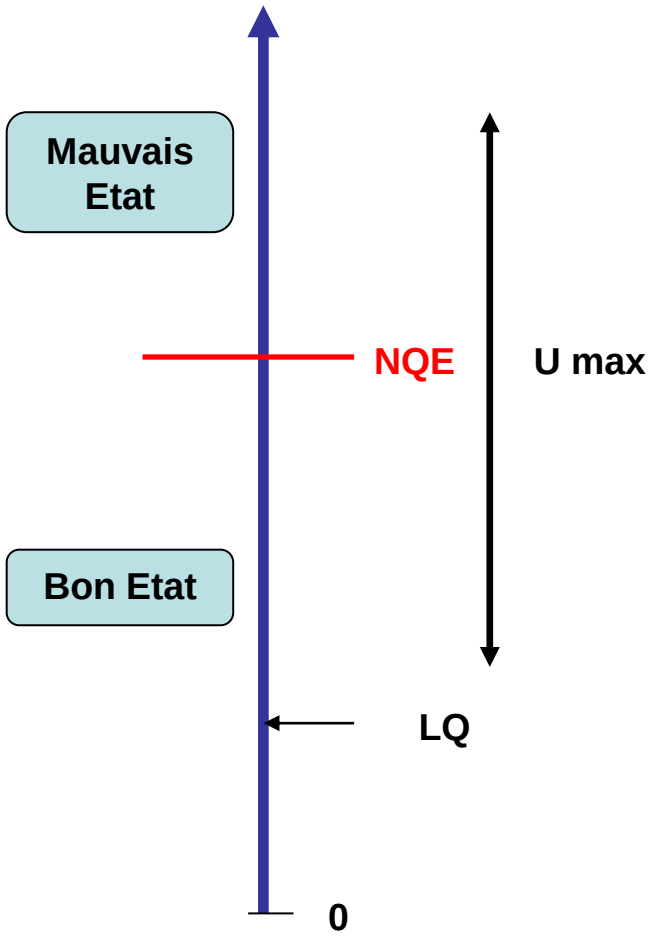
- Dernier objectif a priori pas atteint : définition « consensuelle »
  - Les modes d'estimation restent différents en Europe !
  - Comparabilité des données ?

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Réglementation

> Directive européenne sur l'assurance et le contrôle qualité dans le cadre de la DCE

- Critères de performance minimaux
  - Incertitude ≤ 50% (k=2) à la NQE
  - LQ ≤ 30% NQE (Norme de Qualité Env.)



Géosciences pour une Terre durable
brgm

Réglementation

> Agrément du Ministère de l'Environnement

- Arrêté du 27/10/2011
  - Définition de la LQ (cf ci-dessous)
- Avis du Journal officiel de Janvier 2012
  - Exigences de limites de quantification à atteindre pour être agréé en fonction des substances et des matrices

« limite de quantification » désigne une concentration de l'analyte qui peut raisonnablement être déterminée avec un degré d'exactitude acceptable. Dans le cadre de cet arrêté, le degré d'exactitude exigé au niveau de la limite de quantification est de 60 % (pour un degré de confiance de 95 %). Cette exigence est cohérente avec la définition de la norme NFT90210

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Norme NF T90-210 : historique

ISO

1997 : ISO 13530
$LQ = 10\ S_w$ avec S_w écart-type intrasérie- échant faible conc

2009: ISO 13530
$X_{LQ}=3X_{LD}$
$X_{LD}=3S_0 + X_{BL}$

Nouveau !
The essential step after the estimation of the limit of detection and limit of quantification is the **verification**. The analyst needs to prove that he is able to detect and, respectively, quantify the analyte at the estimated limits in the **respective matrix**.

En cours: Guideline for the validation of analytical method
Introduction de la notion d'exactitude et de la notion de vérification de la LQ

AFNOR

1999 : XP T 90210
1/ 10 fois rapport signal sur bruit
2/ incertitude sur ordonnée origine
3/ vérification d'une LQ présupposée avec critère de justesse et critère de répétabilité (<20%) - Eau déionisée

2009 : Norme V03-110 (agroalimentaire)
Principe des profils d'exactitude
LQ : limite inférieure du domaine d'application

2009 : Norme NF T90210 (eau)
Reprise de la notion d'exactitude
Application à la « limite de quantification »

2013 : NF ISO 11352
Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité

NF T 90 210

> Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire

> Grands principes

- Notion d'exactitude de mesure
  - étroitesse de l'accord entre une valeur mesurée et une valeur vraie du mesurande
- Evaluation des performances de la méthode en conditions de fidélité intermédiaire (intersérie : jours, opérateurs, …)
- Evaluation « en matrice » (échantillon représentatif)
- Evaluation de la « limite de quantification » à partir de critères de performance à ce niveau de concentration

<u>Ou plutôt</u>

- Vérification qu'une concentration ciblée respecte les critères définis pour la limite de quantification dans le cadre de cette norme.

Géosciences pour une Terre durable
brgm

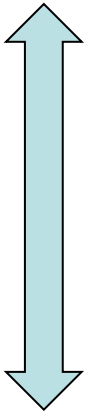
NF T90-210

- Plan d'essai réalisé sur un échantillon représentatif de concentration ciblée connue (n>=5 et r>=2) : au niveau de la LQ à valider
- Si instable : préparation à chaque série

Répétabilité : intra série



Fidélité intermédiaire : inter série



Série	Répétitions		
	1	…	r
1	$z_{1,1}$	…	$z_{1,r}$
…	…	…	…
i	$z_{i,1}$	…	$z_{i,r}$
…	…	…	…
n	$z_{n,1}$	…	$z_{n,r}$

Géosciences pour une Terre durable
brgm

NF T90-210

> **A partir de ce plan d'essai et pour chaque niveau de concentration (dont la LQ à valider)**

Calcul de la grandeur moyenne retrouvée : z_{moy}
Calcul de l'écart-type de fidélité intermédiaire s_{FI}

↓

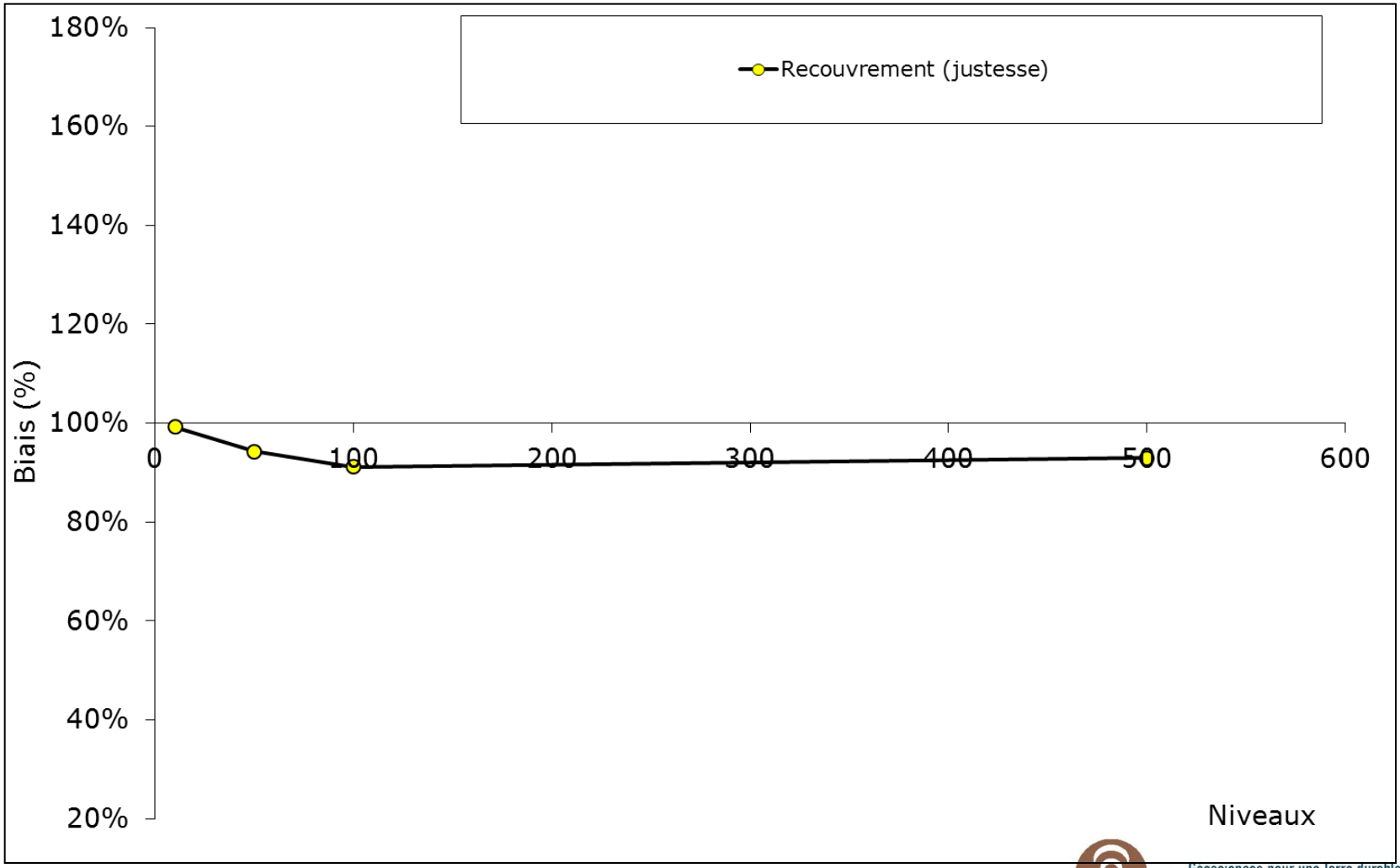
Intervalle de tolérance
à l'intérieur duquel se situeront x % des futurs résultats
Z_{moy} +/- k s_{FI}
Attention : calcul précis de x et k dans le norme V03110
Simplification k=2 dans la norme NFT90210

↓

Choix/définition d'une limite d'acceptabilité
NF T90-210 : 60% au niveau de la LQ

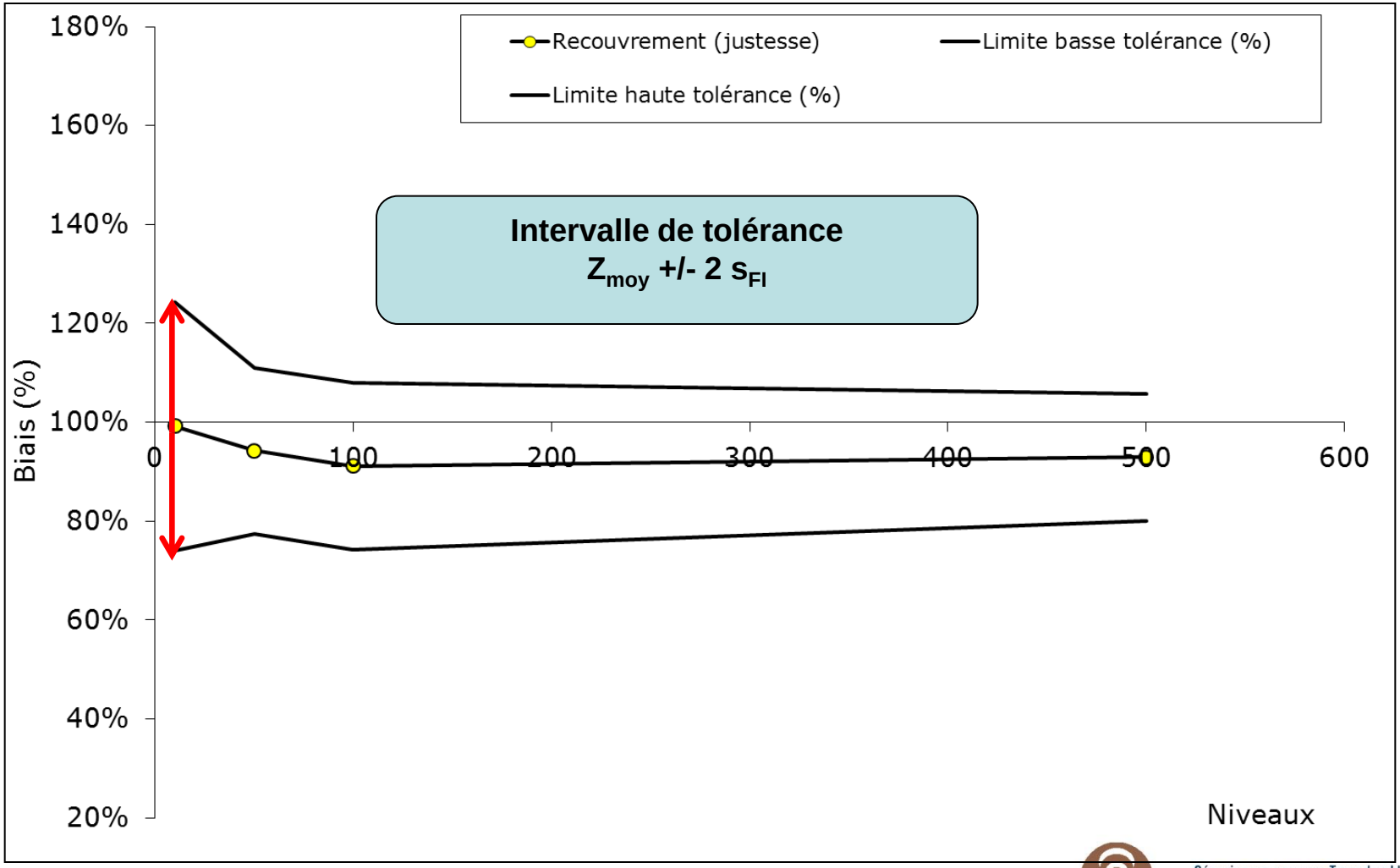
Géosciences pour une Terre durable
brgm

NF T90-210 : Cd par ICPMS (ng/l)

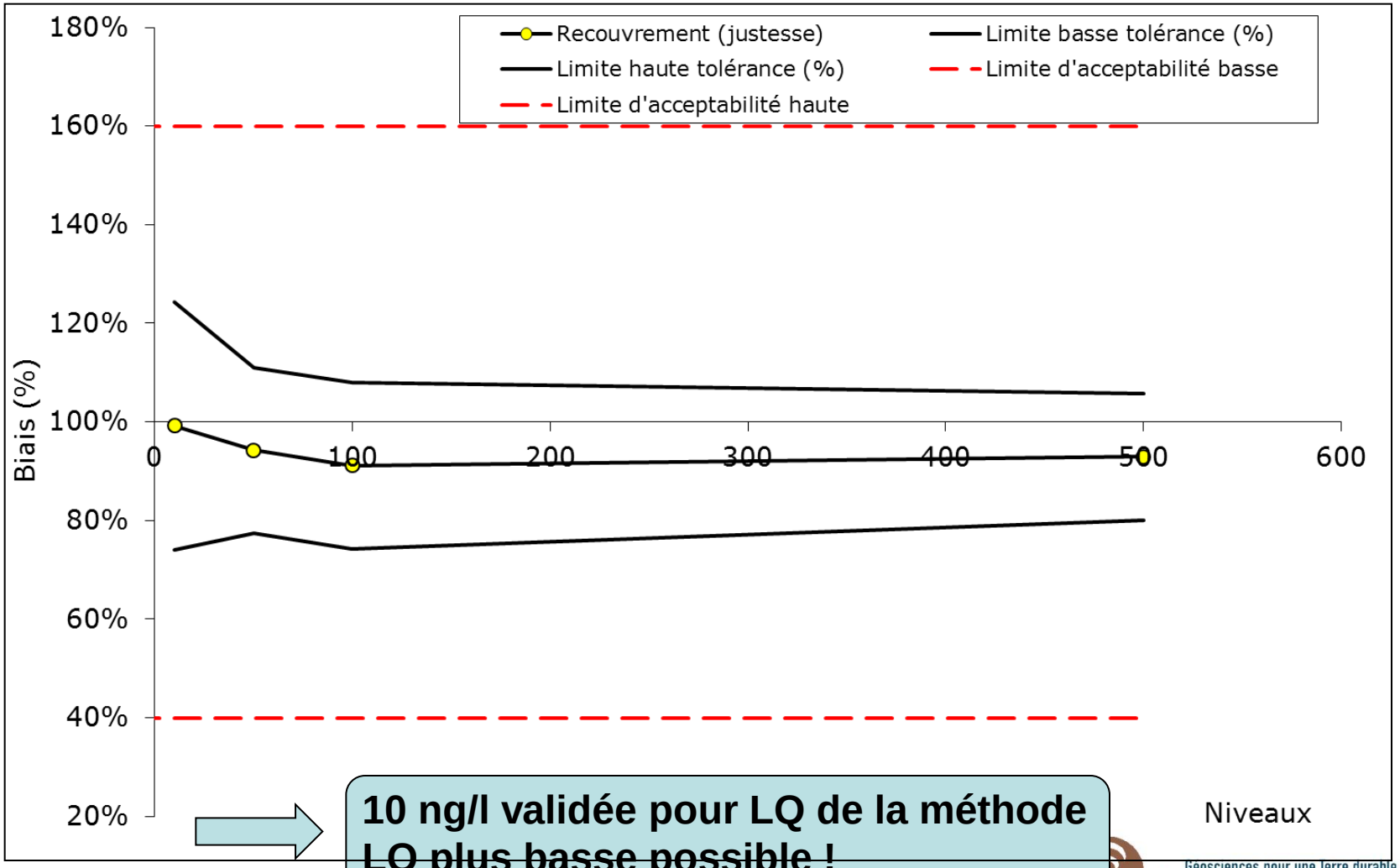


Géosciences pour une Terre durable
brgm

NF T90-210 : Cd par ICPMS (ng/l)



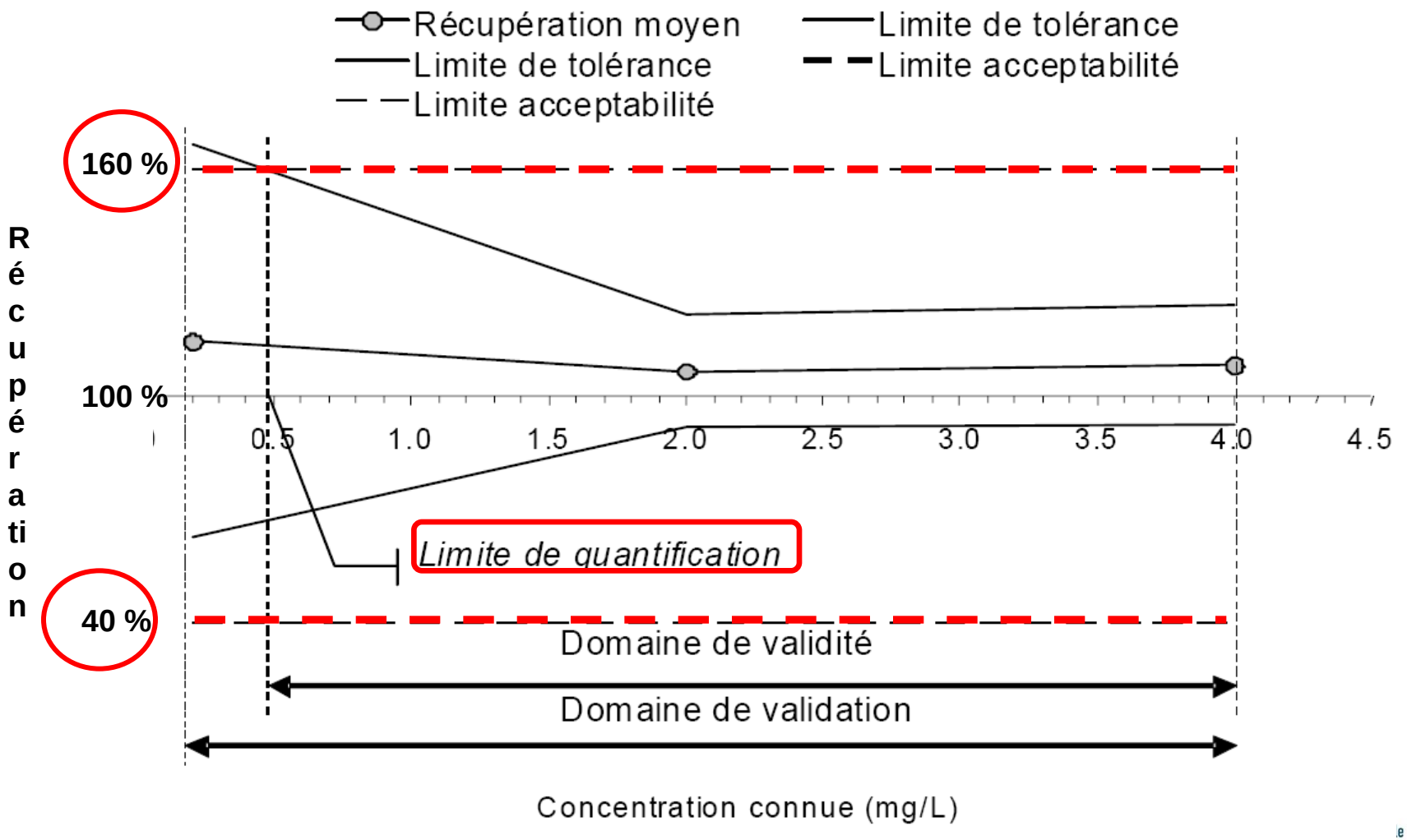
NF T90-210 : Cd par ICPMS (ng/l)



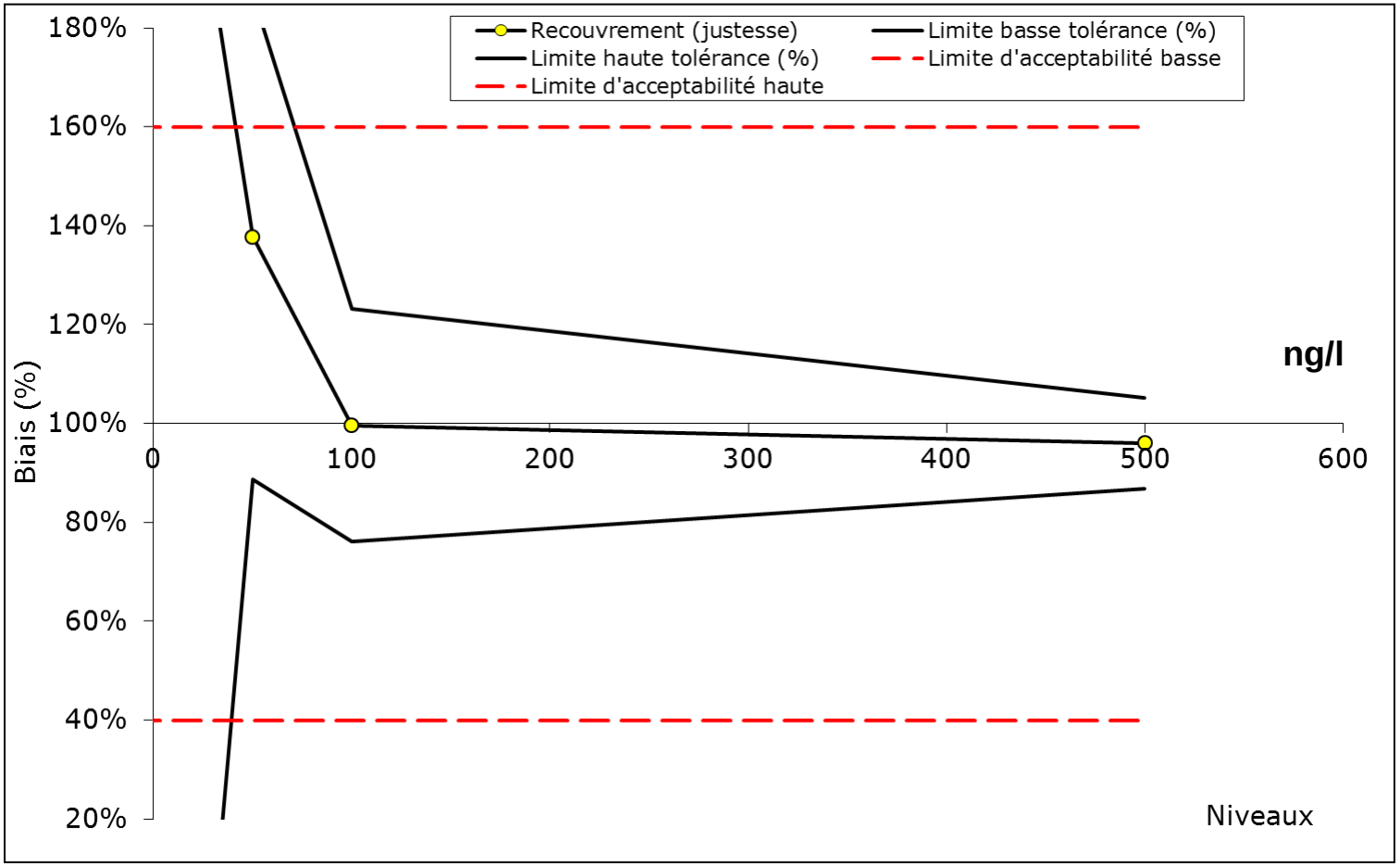
10 ng/l validée pour LQ de la méthode
LQ plus basse possible !

Géosciences pour une Terre durable
brgm

V03 110


Récupération moyen
Limite de tolérance
Limite acceptabilité
Limite de tolérance
Limite acceptabilité
160 %
100 %
40 %
Récupération
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
Limite de quantification
Domaine de validité
Domaine de validation
Concentration connue (mg/L)

NF T90-210 : Cu par ICPMS (ng/l)



LQ non validée à 50 ng/l

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Echantillon représentatif : eau

- **Exigence de travailler sur un échantillon représentatif**
- **Forte hétérogénéité des pratiques**
- **Projet de norme en préparation dans la commission AFNOR T90Q**
  - Exigence de caractériser les échantillons qui serviront à la validation de la LQ (pH, conductivité, COD, MES, …)
  - Montrer que cet échantillon est représentatif du domaine d'application de la méthode au laboratoire
  - Propositions de « recettes » pour préparer des échantillons représentatifs notamment pour les eaux résiduaires

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Echantillon représentatif : Matrice sol

- **GT Laboratoires Sites et Sols Pollués (pilotage MEDDE/ DGPR/animation BRGM)**
- **Enquête auprès de 8 laboratoires**
  - Des méthodologies d'estimation de la LQ variables
    - NFT90-210 (exactitude max 60%) (3)
    - Droite de calibration (1)
    - LQ= 3* écart-type reproductibilité (1)
    - Extrapolation à partir d'une solution étalon de niveau bas
    - Ajout à faible niveau de concentration dans une matrice réelle (MO>10%) et conditions de reproductibilité.
    - Dopage à la LQ
  - Des matrices variables utilisées pour la détermination de la LQ
    - Matrice sol (3)
    - Matrice sol avec matière organique >10% (2)
    - Solvant (2)
    - Sols de différentes origines

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Echantillon représentatif : Matrice sol

- **Comparabilité des LQ fournies par les laboratoires ?**
  - Concurrence faussée
- **Préparation d'un document d'harmonisation des pratiques**
  - à soumettre à la normalisation
- **Principes (en cours de discussion)**
  - Application des concepts de la norme NF T 90 210
  - Utilisation de plusieurs échantillons représentatifs
  - Caractérisation des échantillons utilisés (pH, COT, granulométrie, teneur en eau)

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Echantillon représentatif : Matrice sol

> Principes (en cours de discussion)

- Conditions fixées sur pH, COT, granulométrie et teneur en eau pour le choix des échantillons représentatifs
- Conditions fixées pour le rapport liquide sur solide lors du dopage (si besoin)
- Conditions de stabilisation – temps de contact matrice/dopage : une nuit

Géosciences pour une Terre durable
brgm

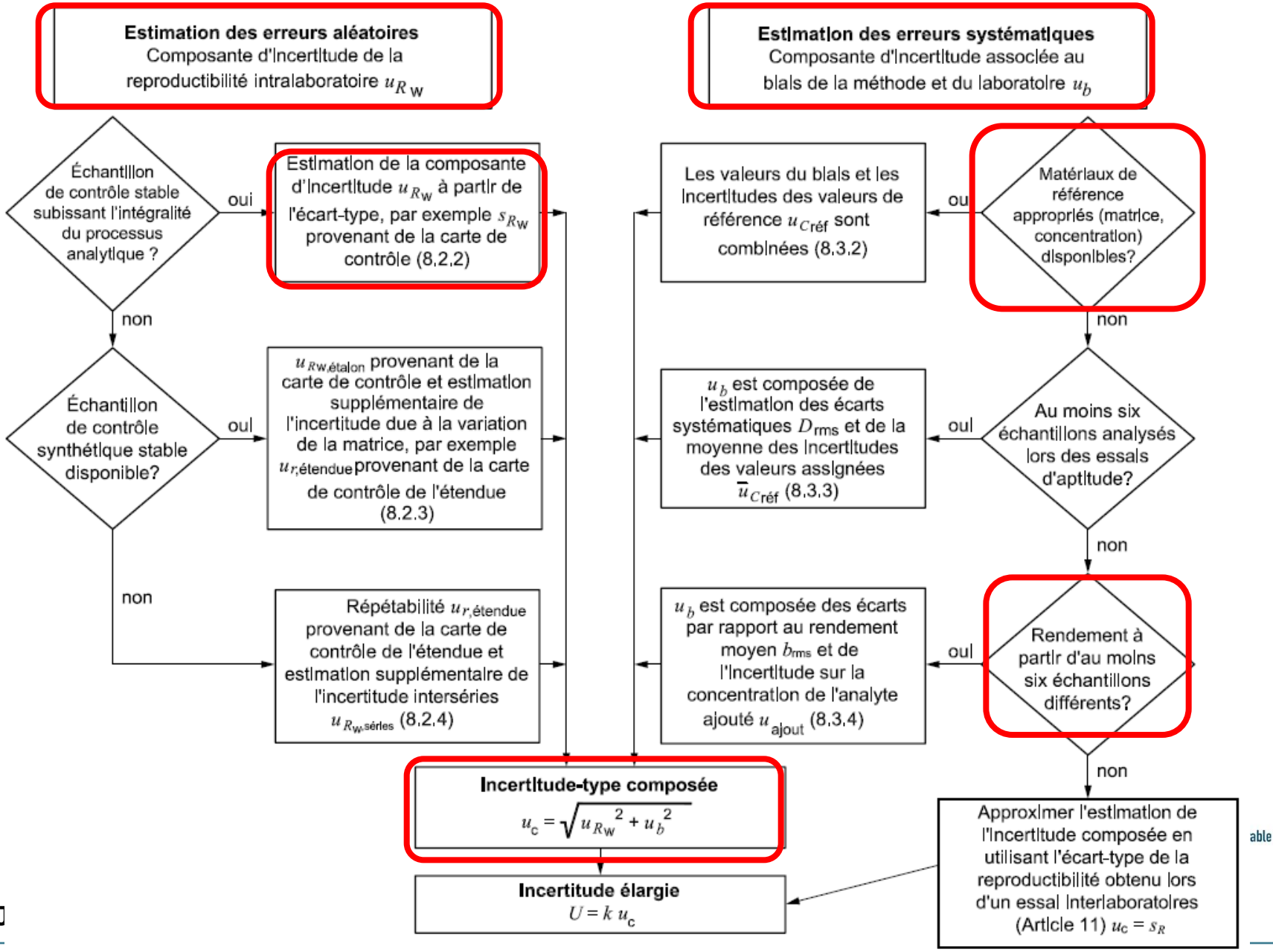
Estimation des incertitudes à la LQ

> Norme NF ISO 11352 (2013)

- Utilisation des caractéristiques de performance de la méthode
- Estimation
  - D'une incertitude liée à la fidélité
  - D'une incertitude liée au biais
  - Combinaison des 2 incertitudes : somme quadratique

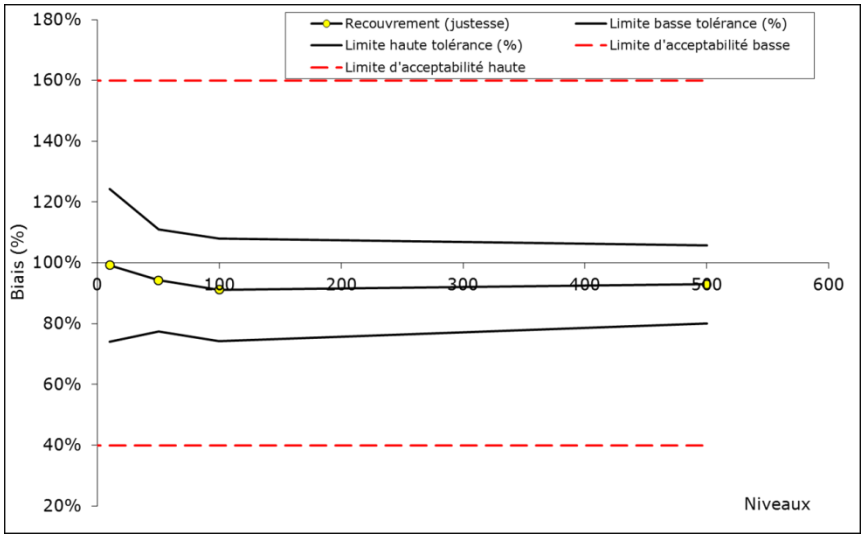
> Lien avec la norme NF T 90210

- Utilisation des plans d'essai pour estimation des performances liées à la fidélité et au biais
- Quelques adaptations nécessaires (nombre d'essais par exemple)
- A confirmer dans la durée d'application de la méthode pour une estimation plus fiable et robuste.


Estimation des erreurs aléatoires
Composante d'Incertitude de la reproductibilité intralaboratoire $u_{R\,w}$
Estimation des erreurs systématiques
Composante d'Incertitude associée au biais de la méthode et du laboratoire u_b
Échantillon de contrôle stable subissant l'intégralité du processus analytique ?
oui
Estimation de la composante d'Incertitude u_{R_w} à partir de l'écart-type, par exemple s_{R_w} provenant de la carte de contrôle (8,2,2)
non
Échantillon de contrôle synthétique stable disponible?
oui
$u_{Rw,étalon}$ provenant de la carte de contrôle et estimation supplémentaire de l'incertitude due à la variation de la matrice, par exemple $u_{r;étendue}$ provenant de la carte de contrôle de l'étendue (8.2.3)
non
Répétabilité $u_{r,étendue}$ provenant de la carte de contrôle de l'étendue et estimation supplémentaire de l'incertitude interséries $u_{R_w,séries}$ (8,2,4)
Les valeurs du biais et les Incertitudes des valeurs de référence $u_{Créf}$ sont combinées (8,3,2)
ou
Matériaux de référence appropriés (matrice, concentration) disponibles?
non
u_b est composée de l'estimation des écarts systématiques D_{rms} et de la moyenne des Incertitudes des valeurs assignées $\overline{u}_{Créf}$ (8,3,3)
oui
Au moins six échantillons analysés lors des essais d'aptitude?
non
u_b est composée des écarts par rapport au rendement moyen b_{rms} et de l'Incertitude sur la concentration de l'analyte ajouté u_{ajout} (8,3,4)
oui
Rendement à partir d'au moins six échantillons différents?
non
Approximer l'estimation de l'Incertitude composée en utilisant l'écart-type de la reproductibilité obtenu lors d'un essai Interlaboratoires (Article 11) $u_c = s_R$
Incertitude-type composée
$u_c = \sqrt{u_{R_w}^2 + u_b^2}$
Incertitude élargie
$U = k\,u_c$

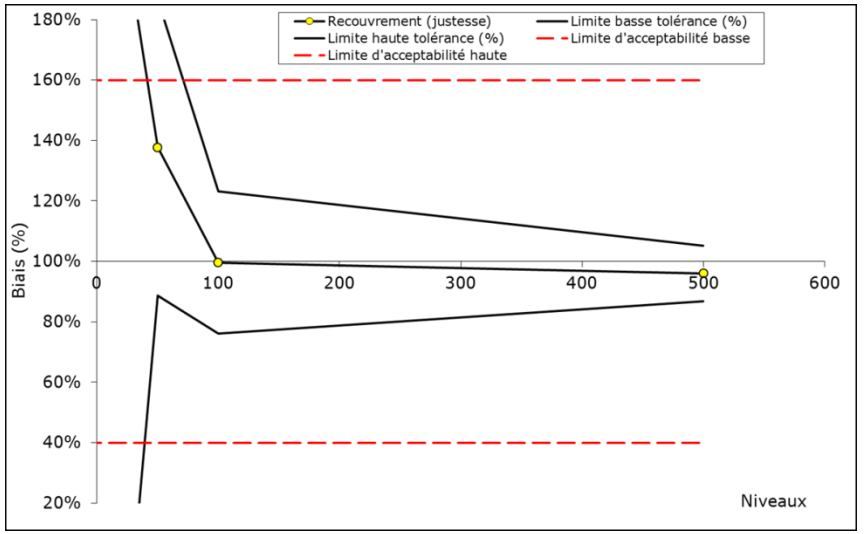
Estimation des incertitudes à la LQ (NF ISO 11352)

Cd ICPMS



	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4
Niveau (ng/l)	10	50	100	500
V moyenne (ng/l)	9,92	47,12	91,15	464,62
Biais (ng/l)	-0,08	-2,89	-8,85	-35,38
sb/racine(n)	0,48	1,68	3,40	12,86
u référence (absolu)	0,00	0,00	0,00	0,00
u biais	0,48	3,34	9,48	37,65
u fidélité	1,37	4,24	8,41	32,22
u (absolu)	1,45	5,39	12,67	49,55
u (%)	14,62	11,45	13,91	10,66
U élargie % (k=2)	**29**	**23**	**28**	**21**

Cu ICPMS



	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4
Niveau	10	50	100	500
V moyenne	24,09	68,90	99,65	479,98
Biais	14,09	18,90	-0,35	-20,02
sb/racine(n)	6,08	4,94	4,75	9,13
u référence (absolu)	0,00	0,00	0,00	0,00
u biais	15,35	19,53	4,76	22,00
u fidélité	18,59	12,30	11,73	24,12
u	24,11	23,08	12,66	32,65
u (%)	100,08	33,50	12,70	6,80
U élargie % (k=2)	**200**	**67**	**25**	**14**

Modélisation des incertitudes (cf rapport AQUAREF)

> Rendre une incertitude à tout niveau de concentration ?

- Question souvent posée par les laboratoires prestataires
- De plus en plus une exigence des clients de rendre une incertitude au niveau du résultat et non « incertitude type » à un niveau non précisé
- Rarement abordé dans les normes/guides de façon opérationnelle

Modèle	Fonction
Linéaire avec ordonnée à l'origine	$\sigma = \sigma_0 + Kc$
Linéaire sans ordonnée à l'origine	$\sigma = Kc$
Exponentiel 1	$\sigma = qc^b$ (b<1)
Exponentiel 2	$\sigma = 0{,}02c^{0{,}8495}$
Exponentiel 3	$\sigma = qc^{0{,}5}$
Variance	$\sigma^2 = \sigma_0^2 + K^2c^2$

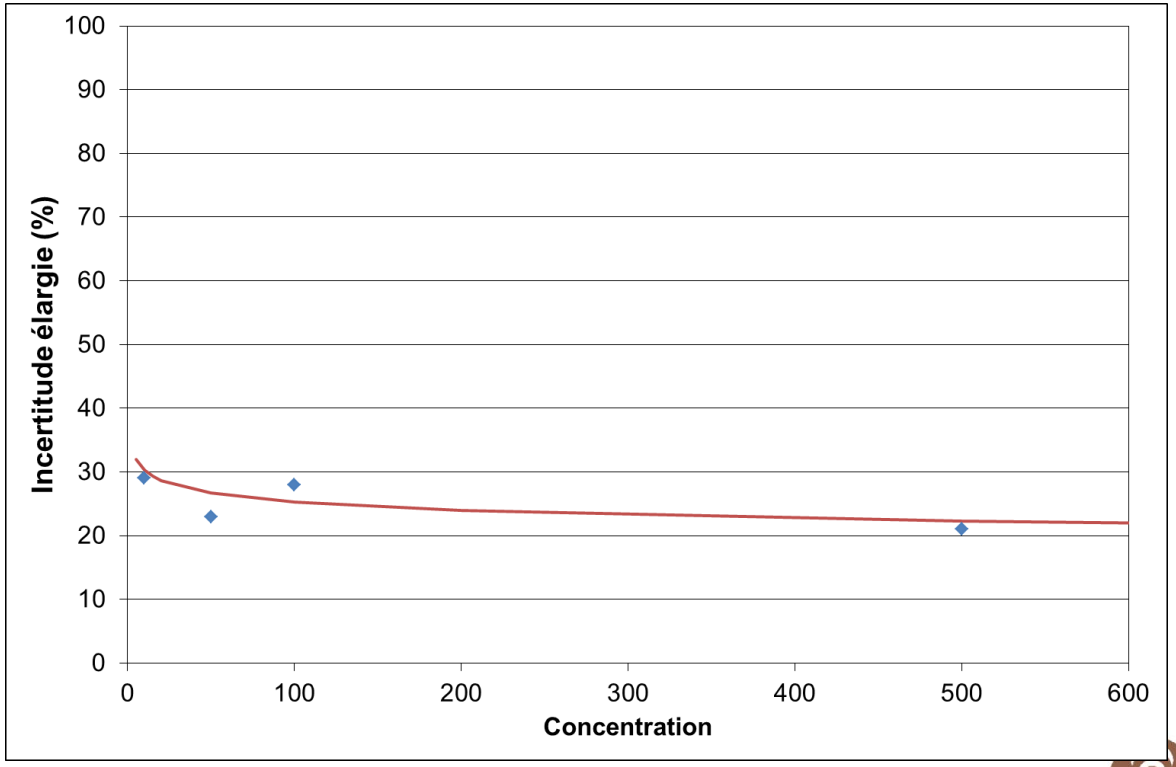
Jimenez & al (2009)

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Modélisation des incertitudes (cf rapport AQUAREF)

> Cd par ICPMS

- Ex : Modélisation type puissance : $U = 0{,}36 * C^{0{,}92}$



Géosciences pour une Terre durable
brgm

Conclusion : NF T 90 210

Avantages

Concrète

Robuste

Visualisation graphique très utile

Harmonisation de la notion de LQ au niveau français (domaine « eau »)

Utilisation des données de performance pour les incertitudes

Inconvénients

Nombreux essais en reproductibilité

Exigeant : LQ plus haute (?)

Pas encore d'harmonisation au niveau européen

Difficultés liées à la notion de matrice représentative

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Conclusion

- **Beaucoup de débat, d'enjeux, de difficulté sur la notion de « limite de quantification »**

- **Très souvent difficulté liées aux termes utilisés**
  - Limite de quantification
  - Limite inférieure d'application (cf V03110)
  - Limite de détermination

- **Position française (NF T 90210/V03 110) à conforter au niveau international et européen**
  - Des progrès, tendances en ce sens dans les derniers textes
  - Insister sur la notion de performance exigée au niveau de la « limite de quantification » et vérification en matrice

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Quelques documents AQUAREF (www.aquaref.fr)

- AQUAREF (2009) -. BRGM/RP-58049-FR, **Conséquences de la directive européenne 2009/90/CE sur l'estimation des limites de quantification des méthodes d'analyse chimique**; JP Ghestem (BRGM) MP Strub (INERIS), P Bados (CEMAGREF), J Cabilic (LNE), G Labarraque (LNE) et C Brach Papa (IFREMER),

- AQUAREF (2011) – **Note sur la détermination de l'incertitude pour des analyses de polluants organiques avec et sans prise en compte du rendement d'extraction**; JP Ghestem (BRGM), C Margoum (IRSTEA), C Brach Papa (IFREMER), A Papin (INERIS)

- AQUAREF (2013) –**Modélisation d'incertitudes d'analyse physico-chimique**. Rapport BRGM/RP-63122- JP Ghestem (BRGM), A. Papin (INERIS), J. Cabillic et B Lalère (LNE)

- AQUAREF (2013) -– **Estimation des incertitudes selon la norme NF ISO 11352– Note d'application sur le logiciel Mukit**, J.Cabillic-G.Labarraque (LNE)

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Merci de votre attention

Géosciences pour une Terre durable
brgm