

Pourquoi des EIL ?

Les besoins, les manques, les apports d'AQUAREF

Béatrice LALERE

Paola FISICARO

" Amélioration de la qualité des données de surveillance en chimie et hydrobiologie "

Les objectifs d'une comparaison interlaboratoires

Matériau de référence

Attribuer une valeur et son incertitude associée à un matériau

Les comparaisons interlaboratoires

Méthode de mesure

Evaluer la performance (justesse et fidélité) d'une méthode de mesure

Laboratoires

Evaluer la performance d'un laboratoire sur un mesurage spécifique

Essai d'aptitude (PT)

Les essais d'aptitude

La progression du nombre d'essais d'aptitude correspond à un besoin et une obligation réglementaire :

- Donner confiance
- Détecter les différences entre les laboratoires
- Conforter son évaluation des incertitudes de mesure (accréditation)
- **NF EN ISO/CEI 17025 : § 5.9.1**

Le laboratoire doit disposer de procédures de maîtrise de la qualité pour surveiller la validité des essais et des étalonnages entrepris. ... Cette surveillance doit être planifiée et revue et peut inclure, sans s'y limiter, les éléments suivants:

- ✓ a) utilisation régulière de matériaux de référence certifiés et/ou d'une maîtrise de la qualité interne à l'aide de matériaux de référence secondaires;
- ✓ b) participation à des programmes de comparaisons entre laboratoires ou d'essais d'aptitude.



Encadrement réglementaire

- **Accréditation des organisateurs**
- **NF EN ISO/CEI 17043 (Avril 2010) : Évaluation de la conformité - Exigences générales concernant les essais d'aptitude**
- **NF ISO 13528 (Décembre 2005) : Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires**

Essais d'aptitude

Complément des procédures internes de maîtrise de la qualité en fournissant une « mesure externe ».

Comment obtenir cette mesure externe ?

Détermination de la valeur assignée et son incertitude

Détermination de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude

Calcul d'une statistique de performance

Valeur assignée et son incertitude

4 méthodes (non exhaustives)

En dehors de la CIL

- Valeur de référence certifiée (CRM, méthodes primaires)
- Valeur de référence (gravimétrie, méthode de référence indépendante...)

A partir de la CIL

- Valeur consensuelle de laboratoires experts
- Valeur consensuelle des laboratoires participants

Statistiques de performance : formules

Paragraphe	Nom	Expression
NF ISO 13528 § 7.1	différence ou biais	$D = x - X$
NF ISO 13528 § 7.2	différence en %	$D_{\%} = 100(x - X) / X$
NF ISO 13528 § 7.3	rang et rang en pourcentage	résultats des labos classés par ordre croissant --> $x(1), \dots, x(i), \dots, x(p)$ avec --> $x(i) \quad 100 \times (i - 1/2) / p$
NF ISO 13528 § 7.4	score z	$z = (x - X) / \hat{\sigma}$
NF ISO 13528 § 7.5	nombre E_n	$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{réf}^2}}$
NF ISO 13528 § 7.6	Score z'	$z' = (x - X) / \sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2}$
NF ISO 13528 § 7.7	Score zeta	$zeta = (x - X) \sqrt{u_x^2 + u_x^2}$
NF ISO 13528 § 7.8	Score E_z	$E_{z-} = \frac{x - (X - U_x)}{U_x} \quad E_{z+} = \frac{x - (X + U_x)}{U_x}$

Les CIL dans AQUAREF

- **Evaluation de l'impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats (ex : cours d'eau)**
- **Evaluation de nouvelles méthodes et outils (ex: échantillonneurs intégratifs)**
- **Evaluation de la capacité des laboratoires pour répondre aux exigences de la DCE (ex : Organostanniques)**

CIL Cours d'eaux – impact des opérations de prélèvement sur la variabilité des résultats (2007)

- **Objectif : évaluation de plusieurs protocoles pour estimer la variabilité du prélèvement par rapport à la variabilité du milieu**
- **1^{er} en France - 14 participants**
- **Conclusions :**
 - ✓ Instruments sur site équivalents aux instruments en laboratoire – Variabilité selon paramètres
 - ✓ Nécessité d'un protocole maîtrisé - Formation
- **Pour suite :**
 - ✓ 2009 : eaux souterraines
 - ✓ 2010 : lacs
 - ✓ 2011 : rejets
 - ✓ **En préparation : sédiments**

CIL in situ des échantillonneurs intégratifs

- **Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse : application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides**
- **Collaboration des 5 instituts d'AQUAREF et de partenaires extérieurs**
- **Objectifs :**
 - ✓ **Démontrer l'applicabilité des échantillonneurs intégratifs dans le cadre des programmes de surveillance DCE**
 - ✓ **Evaluer les performances (limites de quantification, reproductibilité, comparabilité avec des techniques d'échantillonnage classiques, etc.)**
 - ✓ **Transférer vers laboratoires prestataires et donneurs d'ordre**

CIL in situ des échantillonneurs intégratifs

- **Participants : européens et nord américains (académiques et industriels)**
- **Conclusions :**
 - ✓ **Variabilité satisfaisante des outils**
 - ✓ **Nécessité d'harmoniser les pratiques (blancs terrain, méthode de calculs...) et de les expliciter pour des nouveaux accédants**
 - ✓ **Nécessité de clarifier la fraction analysée**
- **Les leçons de cet CIL ont permis la construction d'autres CIL (par ex : NORMAN)**

CIL composés organo-stanniques (OTC) DCE-Compatible (2012)

➤ **Objectif : évaluer les capacités actuelles des laboratoires à répondre aux exigences de la DCE**

- ✓ 8 paramètres (butyl, phényl..) ; 2 niveaux de concentration, 2 eaux différentes
- ✓ Exemple : concentration TBT visée : 2,5 ng/L (NQE DCE : 0,2 ng/L dans « l'eau totale ») ($C > 10 \times NQE$, $MES < 2 \text{ mg/L}$)

➤ **Conclusions :**

- ✓ TBT : $\frac{1}{2}$ laboratoires : résultat déclaré inférieur à la LQ
- ✓ MBT et DBT : doute sur la qualité des solutions étalon commerciales (étude en cours)

Norme NF ISO 13528 (révision)

- **Mai 2013: enquête public sur le draft DIS (draft international standard) : 100 pages de commentaires**
- **Juin 2013: résolution de préparer un deuxième draft pour enquête début 2014**
- **Pourquoi la révision ?**
 - ✓ **Harmonisation avec la norme NF EN ISO/CEI 17043**
 - ✓ **Reflet des processus : conception, analyse et compte-rendu des programmes**
- **Principales modifications**
 - ✓ **Nouveaux paragraphes pour les données qualitatives**
 - ✓ **Ajout de nouvelles méthodes robustes (Q method & Hampel, Median & InterQuartileRange)**

Conclusion: intérêts des CIL

- **Riches en information**
- **En France, bonne organisation avec OCILs : efficaces et à l'écoute**
- **Nécessité de définir les objectifs d'un CIL très clairement**
- **Dépouillement**
 - ✓ **Quantitatif : nombreux documents, méthodes statistiques éprouvées**
 - ✓ **Qualitatif : méthodes de dépouillement propres à chaque domaine, manque d'harmonisation, travaux futurs à développer**
 - ✓ **Essais modifiant le milieu : réflexion sur l'organisation**

Merci pour votre attention!