

DISPOSITIF EUROPEEN DE TRACABILITE DES MESURES DES SUBSTANCES DCE

BILAN FINAL DE L'ACTION 924 DU RESEAU EURAMET

Action I-A-03 : amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques

LABARRAQUE G.
Février 2011

Programme scientifique et technique
Année 2010

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le contexte du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 dans le cadre du partenariat ONEMA – LNE 2010, au titre de l'action I-A-03 « Amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques ».

L'auteur :

Guillaume LABARRAQUE
LNE – DMSI- Département Biomédical et Chimie Inorganique
guillaume.labarraque@lne.fr

Vérification du document :
Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
Jean-philippe.ghestim@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François STAUB, ONEMA-DAST, pierre-francois.staub@onema.fr

Etablissement : Jacques LACHENAL, LNE-DMSI-Pôle Biologie et Chimie, jacques.lachenal@lne.fr

Référence du document : G.Labarraque, Dispositif européen de traçabilité des mesures des substances DCE : bilan final de l'action 924 du réseau Euramet, rapport final, 13 pages.

2010LNE11_dispositif_europeen_traçabilite_métaux_DCE.doc

Convention ONEMA-LNE n°1187/10.

| | |
|---------------------------|--------------------------------|
| Droits d'usage : | <i>Accès libre</i> |
| Couverture géographique : | <i>International</i> |
| Niveau géographique : | <i>National</i> |
| Niveau de lecture : | <i>Professionnels, experts</i> |
| Nature de la ressource : | <i>Document</i> |

SOMMAIRE

| | | |
|----|-------------------------------|----|
| 1. | AVANT PROPOS | 7 |
| 2. | CONTEXTE..... | 7 |
| 3. | EURAMET 924 – ETAPE N°3 | 8 |
| 4. | CONCLUSIONS..... | 12 |

Glossaire technique

ICP/MS : Spectrométrie de Masse avec Plasma à Couplage Inductif

GFAA : Graphic Furnace Atomic Absorption

DISPOSITIF EUROPEEN DE TRAÇABILITE DES MESURES DES SUBSTANCES DE LA DCE : BILAN FINAL DE L'ACTION 924 DU RESEAU EURAMET.

GUILLAUME LABARRAQUE

RESUME

Ce projet a été piloté par 4 instituts nationaux de métrologie, PTB – BAM – IRMM – LNE . Il a eu pour ambition de relier les performances analytiques des INMs précités à celles des laboratoires de terrains par l'intermédiaire de laboratoires experts du domaine de l'eau, PCL, à travers toute l'union européenne. Ce projet démonstratif a concerné les analyses des quatre métaux réglementés par la DCE, Cd – Hg – Ni – Pb.

Ce projet a consisté en une étude de faisabilité de la mise en place d'une structure pyramidale de traçabilité afin d'obtenir une comparabilité des mesures dans le domaine de l'analyse d'eaux en vertu de la Directive Cadre sur l'Eau. La dissémination de cette structure a reposé sur des comparaisons inter laboratoires entre INMs, PCLs et laboratoires d'analyse.

C'est la première fois que des comparaisons ont été organisées à travers l'Europe en vue d'aider les laboratoires à mettre en place les exigences de la DCE notamment la comparabilité des mesures sur des échantillons d'eaux naturelles à des niveaux de teneurs proches des Normes de Qualité Environnementales, NQE.

La justesse et les incertitudes des mesures effectuées par les instituts de métrologie ont toujours été meilleures que celles des laboratoires experts, elles-mêmes toujours meilleures que celles des laboratoires de terrain. On peut donc conclure que le modèle pyramidal de dissémination de la traçabilité imaginé dans ce projet Euramet 924 semble approprié pour assurer une comparabilité des mesures en vertu de la DCE.

Néanmoins, sa mise en œuvre à travers l'Union Européenne va se heurter à deux principales difficultés : Le niveau intermédiaire des « Potential Calibration Laboratory », PCL, n'existe pas dans de nombreux pays, cas de la France, et d'autre part la plus grande complexité engendrée par le nombre de molécules organiques notifiées dans la liste des substances prioritaires de la DCE.

Le projet Euramet 924 a également permis de mettre en évidence que les performances des laboratoires sont très dépendantes des critères utilisés pour les définir.

Mots clés (thématique et géographique) :

Traçabilité – comparabilité – DCE – métaux - eau naturelle – intercomparaison - incertitude

EUROPEAN PLAN FOR THE TRACEABILITY OF MEASUREMENTS OF SUBSTANCES OF THE WFD: FINAL REPORT ON ACTION 924 OF THE EURAMET NETWORK.

GUILLAUME LABARRAQUE

ABSTRACTS

This project was led by four national metrology institutes, PTB – BAM – IRMM – LNE. It intended to link the NMIs (National Metrology Institutes) with the large number of testing laboratories via potential calibration laboratories (PCL) acting as an intermediate level within the EU. This demonstration project concerned the analyses of the four metals regulated by the WFD, Cd – Hg – Ni – Pb.

This feasibility study was based on a hierarchical model of traceability in order to get a comparability of measurements in the field of water analysis under the WFD. The dissemination of this system was performed using proficiency testing between NMIs, PCL and field laboratories.

It was the first time that comparison measurements had been performed Europe-wide to support the implementation of the WFD, in particular the requirement of comparability with samples of natural water whose elemental contents are close to the EQS values

Accuracy and uncertainties of the measurements performed by metrology institutes have always been better than those of potential calibration laboratories, which have always been better than those of testing laboratories. We can therefore conclude that the hierarchical model of dissemination of traceability from the Euramet 924 project seems appropriate to ensure a comparability of measurements according to the WFD.

Nevertheless, its implementation in the European Union will face two main difficulties: the fact that the intermediate level of “Potential Calibration Laboratory”, PCL, does not exist in every country, like France for example, and the complexity generated by the number of organic molecules specified in the list of priority substances of the WFD.

The Euramet 924 project also allowed to highlight the fact that the performances of laboratories are very dependent on the criteria used to define them.

Key words (thematic and geographical area):

Traceability – comparability – WFD – metals – natural water – inter comparison - uncertainty

1. AVANT-PROPOS

Le LNE, en tant qu'Institut National de Métrologie (INM), participe régulièrement à des comparaisons internationales organisées par le BIPM ou par EURAMET pour établir des valeurs et des méthodes de références raccordées au système international et à ce titre fournira à l'ONEMA une synthèse de quelques travaux de comparaison ayant un objet en lien avec le domaine aquatique.

Brève description de l'organisation de la métrologie internationale :

Le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), implanté à Sèvres (92) près de Paris, a pour mission d'assurer l'uniformité des mesures et leur traçabilité au système international (SI). Aux termes de la Convention du Mètre – traité diplomatique conclu entre 53 états – le BIPM fonctionne sous la surveillance exclusive du Comité International des Poids et Mesures (CIPM), lui-même sous l'autorité de la Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM), qui élit les membres du CIPM et organise une réunion périodique avec les représentants des gouvernements des 53 états membres. Le CIPM a créé des Comités Consultatifs qui rassemblent les experts mondiaux dans des domaines particuliers, pour le conseiller sur les questions scientifiques et techniques.

Le Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) est l'un des ces comités. Les comparaisons internationales qu'il organise sont codées sous ce sigle avec un numéro d'ordre (ex : K70 ; P107). Pour des informations complémentaires sur ces comparaisons, consulter le site du BIPM. bipm.org¹.

EURAMET e.V. (EUROpean Association of national METrology institutes – NMI) est une organisation, officiellement créée le 11/01/2007. Elle fait suite à l'association EUROMET qui date de 1987 avec la signature d'un accord de coopération (Memorandum of Understanding – MoU), qui a été dissoute en juin 2007. EURAMET comprend les laboratoires nationaux de métrologie (INM) des pays de l'Union Européenne élargie (33 pays), ceux de l'association européenne de libre échange (AELE) et le Joint Research Centre – JRC – laboratoire de la Commission des communautés européennes, mais également d'états qui souhaitent entrer dans l'union Européenne : Turquie , serbie. Pour en savoir, consulter le site d'Euramet ²

Ces travaux ont pour finalité de comparer les capacités analytiques des instituts nationaux de métrologie pour des couples substances / matrices très ciblées en mettant en œuvre des méthodes à caractère primaire comme la dilution isotopique. A partir des résultats de chaque laboratoire par rapport à la valeur de référence de la comparaison, des degrés d'équivalence entre laboratoires seront établis. Ceux ci permettront alors de déposer dans la base de données du BIPM des capacités de mesures (Calibration Measurement Capabilities, CMC) de chaque institut relatives à la matrice, au domaine de concentration et d'incertitudes associées,...

Le Comité Consultatif de la Quantité de Matière (CCQM) est constitué de plusieurs collègues plusieurs collègues (inorganiques, organiques, etc) qui proposent régulièrement des comparaisons internationales, en deux étapes : la première afin de valider la méthode employée par chaque laboratoire participant (nommée CCQM Pxx, P pour pilote) et la seconde pour confirmer et produire les CMC et le degré d'équivalence des performances des participants (dénommée CCQM Kxx, K pour clé/key). Les propositions sont à faire à l'occasion de cycle annuel de candidature. Le cycle XII se tenait en 2010.

¹ www.bipm.org

² www.euramet.org

2. CONTEXTE

Euramet est le réseau européen de la métrologie. L'action 924 a comme objectif de mettre en place un dispositif européen de traçabilité des mesures des substances DCE et de faire émerger des laboratoires de référence dits « Potential Calibration Laboratories », PCL.

Le réseau est bâti sur 3 étapes de comparaison de l'analyse des 4 métaux de la DCE. L'étape 1 est celle des Instituts nationaux de métrologie (INM) qui doivent valider leur méthode et déposer des CMC pour ces analyses-là. Cette première comparaison s'est portée sur l'analyse des quatre métaux dans une eau synthétique pure à des concentrations voisines des NQE de la directive.

La seconde étape a consisté à valider des laboratoires PCL ayant des performances supérieures à celles des laboratoires de routine, basée sur leur faible dispersion analytique et leur capacité à faire les calculs d'incertitude de leurs analyses³. Cette validation s'est effectuée par rapport aux INMs lors d'une deuxième comparaison ayant porté sur l'analyse des quatre mêmes métaux mais dans une eau naturelle de surface faiblement dopée. Les résultats de mesures confirment les bonnes capacités de mesures des INMs et des laboratoires experts, les écart types des moyennes pour l'ensemble des résultats n'excédant pas 9 % relatif, [1].

La 3^{ème} et dernière étape concerne la capacité et les performances des laboratoires de routine au niveau européen.

3. EURAMET 924 – ETAPE N°3

Afin d'évaluer les performances des laboratoires de terrain, une comparaison a été organisée par l'institut de métrologie allemand, la PTB, pour l'analyse des quatre métaux de la DCE dans une eau souterraine faiblement dopée aux seuils des NQE (MA et CMA)⁴. Au total 116 laboratoires représentant 18 pays européens y ont participé dont 13 PCL et 4 INM (11 pour le mercure car cet élément a fait l'objet d'une comparaison CCQM en parallèle⁵). 18 laboratoires français ont participé à cette troisième étape du projet 924.

Les laboratoires étaient libres de mettre en œuvre la méthode analytique de leur choix ; l'ICP/MS et le GFAA ont été les techniques instrumentales les plus couramment utilisées. Parmi les instructions données aux participants il a été demandé de répondre à un questionnaire relatif à leur mode opératoire ainsi que de fournir des incertitudes associées à leurs résultats.

Les valeurs de référence ont été déterminées par la PTB. Elles correspondent pour chaque métal à la somme de l'ajout gravimétrique et du résiduel (fond géochimique) déterminé par dilution isotopique et ICP/MS avant dopage de l'eau souterraine :

$$\gamma_{VR}(E) = \gamma_{ajout}(E) + \gamma_0(E)$$

L'incertitude sur la valeur de référence correspond à la somme quadratique des incertitudes types composées calculées sur γ_{ajout} et γ_0 .

³ Rapport AQUAREF : essai interlaboratoire pour 4 métaux de la DCE au niveau de concentration les concernant – projet Euramet 924, LNE-DMSI/8, 2009

⁴ cf liste directive 2008/105/CE

⁵ rapport AQUAREF : comparaison internationale du dosage du mercure dans une eau naturelle – synthèse de la comparaison CCQM K70, LNE-DMSI, 2010

Les résultats sont regroupés par catégories, INM, PCL et « laboratoires » dans les quatre tableaux suivants :

Avec

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \gamma_i \text{ moyenne arithmétique de chaque groupe de laboratoires}$$

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (\gamma_i - \bar{x})^2 \text{ l'écart type des moyennes}$$

$$\frac{s}{\bar{x}} \text{ l'écart type relatif}$$

$$u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{N}} \text{ l'incertitude type avec N le nombre de participants de chaque groupe}$$

$$U(\bar{x}) = k \cdot u(\bar{x}) \text{ avec } k = 2$$

(*) $\Delta_{\max\gamma}$ correspond à l'écart entre la plus petite et la plus grande valeur pour ce paramètre

| Cadmium | | | | | |
|-----------------|-----------|----|---------------|------|-----------------------|
| | \bar{x} | N | s / \bar{x} | U | $\Delta_{\max\gamma}$ |
| | ng/L | 1 | % | ng/L | ng/L |
| reference value | 126.6 | | | 3.0 | |
| INM | 125.6 | 3 | 1.1 | 1.6 | 2.7 |
| PCL | 125.3 | 12 | 15 | 10.5 | 13 |
| Laboratoires | 127.6 | 84 | 39 | 11.0 | 478 |

| Nickel | | | | | |
|-----------------|-----------|-----|---------------|------|-----------------------|
| | \bar{x} | N | s / \bar{x} | U | $\Delta_{\max\gamma}$ |
| | µg/L | 1 | % | µg/L | µg/L |
| reference value | 27.15 | | | 0.94 | |
| INM | 27.37 | 3 | 1.4 | 0.44 | 0.7 |
| PCL | 26.28 | 13 | 3.3 | 0.48 | 3.3 |
| Laboratoires | 26.04 | 100 | 12.3 | 0.64 | 26 |

| Plomb | | | | | |
|-----------------|-----------------|----|-------------|-----------------|-----------------------|
| | \bar{x} | N | s/\bar{x} | U | $\Delta_{\max}\gamma$ |
| | $\mu\text{g/L}$ | 1 | % | $\mu\text{g/L}$ | $\mu\text{g/L}$ |
| reference value | 12.313 | | | 0.069 | |
| INM | 12.23 | 3 | 1.0 | 0.14 | 0.2 |
| PCL | 12.24 | 13 | 2.9 | 0.20 | 1.2 |
| Laboratoires | 12.28 | 99 | 23.3 | 0.57 | 30 |

| Mercure | | | | | |
|-----------------|---------------|----|-------------|---------------|-----------------------|
| | \bar{x} | N | s/\bar{x} | U | $\Delta_{\max}\gamma$ |
| | ng/L | 1 | % | ng/L | ng/L |
| reference value | 72.4 | | | 2.5 | |
| INM | 70.3 | 11 | 7 | 3.0 | 20 |
| PCL | 72.5 | 9 | 12 | 5.8 | 25 |
| Laboratoires | 74.1 | 45 | 38 | 8.4 | 163 |

Les moyennes des laboratoires sont très proches des valeurs de référence mais la dispersion de l'ensemble des résultats peut être importante ; elle est représentée par l'écart $\Delta_{\max}\gamma$ entre la plus petite et la plus grande valeur pour un paramètre.

Il est intéressant de constater l'évolution des écarts types relatifs s/\bar{x} suivant les groupes de laboratoires : $(s/\bar{x})_{\text{INM}} < (s/\bar{x})_{\text{PCL}} \ll (s/\bar{x})_{\text{labos}}$ inégalité mieux fondée dans le cas de l'analyse du mercure en raison du nombre significatif d'INM .

La performance de chaque laboratoire a été étudiée suivant deux approches différentes :

l'écart normalisé
$$E_n = \frac{d_i}{u(d_i)} = \frac{\gamma_i - \gamma_{\text{VR}}}{\sqrt{u^2(\gamma_i) + u^2(\gamma_{\text{VR}})}}$$

L'écart normalisé permet d'effectuer une comparaison de deux moyennes avec leurs incertitudes associées

et celui du z score
$$z = \frac{d_i}{s} = \frac{\gamma_i - \gamma_{\text{VR}}}{s}$$

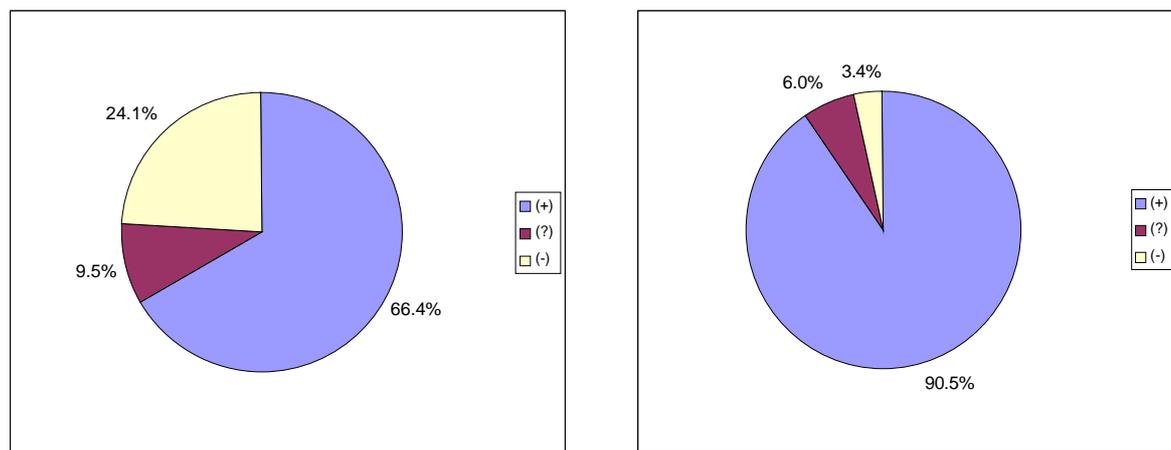
Le z score permet quant à lui la performance de justesse d'un laboratoire par rapport à un écart type.

Dans le cas du projet Euramet 924 le z score a été déterminé non pas à partir de l'écart type de la moyenne des laboratoires mais en prenant $s = 0,1 \%$ de γ_{RV} et ceci en respect des recommandations du « Technical Agreement of the Self-committed Network of PT Providers », [2].

Calculé de cette manière le z score est plus sélectif que celui déterminé habituellement par les organisateurs d'essais d'aptitude à partir de l'écart type des moyennes, comme le prouve le tableau ci dessous

| | Cadmium | Nickel ($\mu\text{g/l}$) | Plomb ($\mu\text{g/l}$) | Mercure ($\mu\text{g/l}$) |
|-------------------------------|---------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| $s = 0,1 \%$ de γ_{RV} | 13 ng/l | 2,7 $\mu\text{g/l}$ | 1,2 $\mu\text{g/l}$ | 7 $\mu\text{g/l}$ |
| $S_{moyenne}$ | 50 ng/l | 3,2 $\mu\text{g/l}$ | 2,8 $\mu\text{g/l}$ | 28 $\mu\text{g/l}$ |

la différence de performance des laboratoires suivant l'approche utilisée est illustrée par l'exemple de l'analyse du nickel qui est le plus marquant (la tendance est la même pour les autres éléments) :



Performance / écart normalisé En

Performance / z score

Fig 1 Performance des laboratoires sur l'analyse du nickel

La couleur bleu correspond à des résultats satisfaisants, En ou z score < 2 ,
 La couleur rouge à des résultats suspects, $2 \leq En$ ou z score ≤ 3
 La couleur jaune à des résultats non satisfaisants, En ou z score > 3

L'écart normalisé En apparaît être un critère plus sélectif que le z score. Il ne peut être calculé que si le laboratoire fournit une incertitude associée au résultat, $u(\gamma_i)$. Les laboratoires semblent donc sous estimer leurs incertitudes.

4. CONCLUSIONS

Cette étape n°3 clôture le projet Euramet 924. Il a été mené de concert par 4 instituts de métrologie, PTB – BAM – IRMM – LNE . Il a eu pour ambition de relier les performances analytiques des INMs à celles des laboratoires de terrains par l'intermédiaire de laboratoires experts du domaine de l'eau, PCL, à travers toute l'union européenne⁶.

Ce projet a consisté en une étude de faisabilité de la mise en place d'une structure pyramidale de traçabilité afin d'obtenir une comparabilité des mesures dans le domaine de l'analyse d'eaux en vertu de la Directive Cadre sur l'Eau. La dissémination de cette structure a reposé sur des comparaisons inter laboratoires entre INMs, PCLs et laboratoires d'analyse.

C'est la première fois que des comparaisons ont été organisées à travers l'Europe en vue d'aider les laboratoires à mettre en place les exigences de la DCE notamment la comparabilité des mesures sur des échantillons d'eaux naturelles à des niveaux de teneurs proches des Normes de Qualité Environnementales, NQE. Ce projet démonstratif a concerné les analyses des quatre métaux réglementés par la DCE, Cd – Hg – Ni – Pb, qui n'est pas la catégorie de substances les plus difficiles à analyser (même si les exigences imposées par la directive 2009/90/CE⁷ ne sont pas encore respectées, cas du mercure cf rapport note 5).

La justesse et les incertitudes des mesures effectuées par les instituts de métrologie ont toujours été meilleures que celles des laboratoires experts, elles-mêmes toujours meilleures que celles des laboratoires de terrain. On peut donc conclure que le modèle pyramidal de dissémination de la traçabilité imaginé dans ce projet Euramet 924 semble approprié pour assurer une comparabilité des mesures en vertu de la DCE.

Néanmoins, sa mise en œuvre à travers l'Union Européenne va se heurter à deux principales difficultés : Le niveau intermédiaire des « Potential Calibration Laboratory », PCL, n'existe pas dans de nombreux pays, cas de la France, et d'autre part la plus grande complexité engendrée par le nombre de molécules organiques notifiées dans la liste des substances prioritaires de la DCE.

Le projet Euramet 924 a également permis de mettre en évidence que les performances des laboratoires sont très dépendantes des critères utilisés pour les définir.

Dans un essai d'aptitude classique, les seuils de tolérance et z scores sont définis à partir de l'écart type de la moyenne expérimentale de l'ensemble des résultats ce qui rend ces critères de performances assez faciles à remplir.

L'approche de la comparaison de deux moyennes et de leurs incertitudes, référence et laboratoire, semble intéressante et un peu plus sélective. Elle favoriserait de surcroît les laboratoires à fournir des incertitudes associées à leur résultats, comme exigé par la norme EN NF ISO/CEI 17025, et permettrait aussi d'établir un climat de confiance basé sur les performances réalistes entre le donneur d'ordre et le prestataire de l'analyse.

⁶ pour la France, les équivalents PCL participants ont été : BRGM, Cemagref, INERIS.

⁷ Directive 2009/90/CE du 31/07/2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des masses des eaux.

BIBLIOGRAPHIE

[1] EUROMET.QM-S2 Final Report 2009-04-07

[2] Technical Agreement of the Self-committed Network of PT Providers "PT-WFD" to Support the Implementation of the Water Framework Directive, 2nd official version, 2010-01-10.