

MISE EN ŒUVRE DU SCHEMA DE TRACABILITE POUR QUELQUES SUBSTANCES D'INTERET

Démonstrateurs de la traçabilité métrologique
Exemples de l'importance de la traçabilité métrologique pour la qualité
des données

Béatrice LALERE, Sophie LARDY-FONTAN, Rachel CHAMPION
Enrica ALASONATI
Mai 2013

Programme scientifique et technique
Année 2012

Rapport final



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012.

Auteur (s) :

Béatrice LALERE
LNE/DMSI 375
Beatrice.lalere@lne.fr

Sophie LARDY-FONTAN
LNE/DMSI 375
Sophie.lardy-fontan@lne.fr

Rachel CHAMPION
LNE/DMSI 372
Rachel.champion@lne.fr

Enrica ALASONATI
LNE/DMSI 372
Sophie.lardy@lne.fr

Approbateur

Sophie VASLIN-REIMANN
LNE/DMSI 37
Sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
Jp.ghestem@brgm.fr

Anne Morin
Aquaref
Anne.morin@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Christian JOURDAN, Christian.Jourdan@onema.fr
Emilie BREUGNOT, Emilie.breugnot@onema.fr

LNE: Sophie VASLIN-REIMANN, Sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Référence du document : Lalere B., Lardy-Fontan S., R. Champion, Enrica Alasonati.- Mise en œuvre du schéma de traçabilité pour quelques substances d'intérêt - Rapport AQUAREF 2012 - 29 pages.

2012LNE1_Demonstration traçabilité

Convention ONEMA-LNE n° 41/19-02-12

Droits d'usage :	Accès libre
Couverture géographique :	National
Niveau géographique :	
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	7
2. DEFINITION DU MESURANDE ET SELECTION DES SOLUTIONS ETALON, EXEMPLE DES ALKYL PHENOLS (ERREURS SYTEMATIQUES)	9
3. DEFINITION DE LA PURETE D'UN COMPOSE ET UTILISATION DE CETTE DONNEE POUR L'ETALONNAGE	13
4. SOLUTIONS DE COMPOSES ORGANOSTANNIQUES.....	16
4.1. Contexte	16
4.2. Analyse d'une eau de référence préparée par gravimétrie (validation de la justesse de la méthode de référence LNE)	17
4.3. Analyse de la solution 12/126814/PC» destinée au dopage de l'eau d'Evian utilisée comme point de contrôle lors de l'EIL	18
4.4. Conclusion	19
5. QUALITE DES SOLUTIONS MONO-ELEMENTAIRES	21
5.1. Bilan sur les solutions mono-élémentaire	22
5.2. Matériaux soumis à l'essai	22
5.3. Procédure de titrage mise en œuvre au LNE	24
5.4. Titres des solutions mono-élémentaires de zinc sélectionnées	24
5.5. Quelles conséquences pour les résultats ?	26
5.6. Conclusion	27
6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	27
7. ANNEXE.....	29

**TITRE MISE EN ŒUVRE DU SCHEMA DE TRAÇABILITE POUR QUELQUES SUBSTANCES D'INTERET -
DEMONSTRATEURS DE LA TRAÇABILITE METROLOGIQUE**
AUTEUR(S) BEATRICE LALERE, SOPHIE LARDY-FONTAN, RACHEL CHAMPION ENRICA ALASONATI

RESUME

La directive cadre sur l'eau DCE adoptée en 2000 fixe à la fois des objectifs d'atteinte du bon état des eaux et un processus de mise en œuvre, rythmé par la production et l'usage de connaissances : à partir d'un état des lieux établi par les bassins, les résultats des programmes de surveillance et les analyses économiques permettent de définir puis d'évaluer les programmes de mesures nécessaires à l'atteinte des objectifs (). En outre, pour que des données de mesures puissent être utilisées dans le cadre des programmes de surveillance de la DCE, il est également déterminant qu'elles répondent aux exigences fixées par la directive QA/QC et reprises par l'arrêté agrément du 27 octobre 2011.

Disposer de données de qualité permet de les exploiter, de les comparer dans l'espace et le temps, et ainsi de faciliter et consolider la prise de décision quant aux mesures qui sont à mettre en œuvre pour atteindre le bon état écologique et chimique.

En 2011, dans le cadre de ses missions AQUAREF, le LNE a conduit un travail qui aboutit à la proposition d'un schéma national de la comparabilité des données de mesure (Fiscaro et al.).

Pour 2012, le LNE s'était engagé à proposer une feuille de route de déploiement opérationnelle de cette action sur la période 2013-2015 et de mettre en évidence l'importance de disposer d'étalons certifiés pour assurer la traçabilité et la comparabilité des données. Ce document s'attache à travers quatre exemples à illustrer les erreurs pouvant être introduites sur des mesures ayant été réalisées avec des étalons non traçables ou dont les certificats ne sont pas suffisamment explicites :

- définition du mesurande et sélection des solutions étalon, exemple des alkyl phénols ;
- définition de la pureté d'un composé et utilisation de cette donnée pour l'étalonnage;
- stabilité des solutions étalon, exemple des butyl étains ;
- solutions mono-élémentaire de zinc.

Mots clés (thématique et géographique) :

Traçabilité métrologique, étalons, mesurande, matériaux de référence, matériaux de référence certifiés, pureté

TITLE: MISE EN OEUVRE DU SCHEMA DE TRAÇABILITE POUR QUELQUES SUBSTANCES D'INTERET
AUTHOR(S): BEATRICE LALERE, SOPHIE LARDY-FONTAN, RACHEL CHAMPION ET ENRICA ALASONATI

ABSTRACTS

The Water Framework Directive WFD adopted in 2000 sets both the objectives to achieve good water status as well as a process implementation, punctuated by the production and use of knowledge: from the status determined within river basin, the results of monitoring programs and the economic analyzes that help to define and evaluate programs of measures needed to achieve the objectives (from SNDE presentation). In addition, for measurement data to be used in WFD monitoring programs, it is crucial to meet the QA / QC requirements.

Displaying of data of quality allow their exploitation, comparison in space and time, and thus facilitate and strengthen the implementation of measures necessary to achieve good ecological and chemical status.

In 2011, within AQUAREF, the LNE has conducted a work that led to the proposal of a national scheme to sustain the comparability of measurement data (Fisicaro et al.).

For 2012, LNE is committed to provide a roadmap for operational deployment of this action ont 2013-2015 period and to highlight the importance of disposing of certified standards in order for traceability and comparability of data. This report focuses, with four examples, on the illustration of errors than can be introduced with non traceable standards or whose certificates are not sufficiently clear :

- definition of the measurand and selection of standard solutions, alkyl phenol examples (systematic bias) ;
- definition of purity standard ;
- stability of standard solutions, butyl tin examples ;
- commercial monoelemental zinc solutions.

Key words (thematic and geographical area) :

Metrological traceability, standards, measurand, reference materials, certified reference materials, purity

1. CONTEXTE

La directive loi cadre sur l'eau (DCE) adoptée en 2000 fixe à la fois des objectifs d'atteinte du bon état chimique et écologique des eaux et un processus de mise en œuvre, rythmé par la production et l'usage de connaissances : à partir de l'état des lieux des bassins, les résultats des programmes de surveillance et les analyses économiques permettent de définir puis d'évaluer les programmes de mesures nécessaires à l'atteinte des objectifs (d'après une présentation SNDE). C'est dire combien est primordiale la qualité des données qui sont utilisées car l'exploitation de ces dernières conduit à engager des actions très onéreuses pour remédier à des dégradations chimiques et/ou biologiques (humaines et industrielles). D'autant plus que ces dernières portent également atteintes à l'écologie des différentes masses d'eaux et à la biodiversité des milieux qui les bordent. Il est donc impératif de maîtriser les processus d'acquisition des connaissances des différents programmes de surveillance (RCS, RCO, ... suivant l'arrêté du 25/01/2010) ainsi que des campagnes exploratoires (eaux souterraines en 2011, eaux de surface en 2012) afin de valider les résultats des très nombreuses mesures obtenues, compte tenu de l'investissement financier que cela représente.

En outre, pour que des données de mesures puissent être utilisées dans le cadre des programmes de surveillance de la DCE, il est également déterminant qu'elles répondent aux exigences fixées par la directive QA/QC et reprises par l'arrêté agrément du 27 octobre 2011.

Disposer de données de qualité permet de les exploiter, de les comparer dans l'espace et le temps (par exemple pour examen des tendances ou de l'évolution du classement des 10 400 masses d'eaux) et surtout de faciliter et consolider la prise de décision quant aux mesures qui sont à mettre en œuvre pour atteindre le bon état écologique et chimique.

En 2011, le LNE a conduit un travail qui aboutit à la proposition d'un schéma national de la comparabilité des données de mesure dont la Figure 1 rappelle les pré requis.

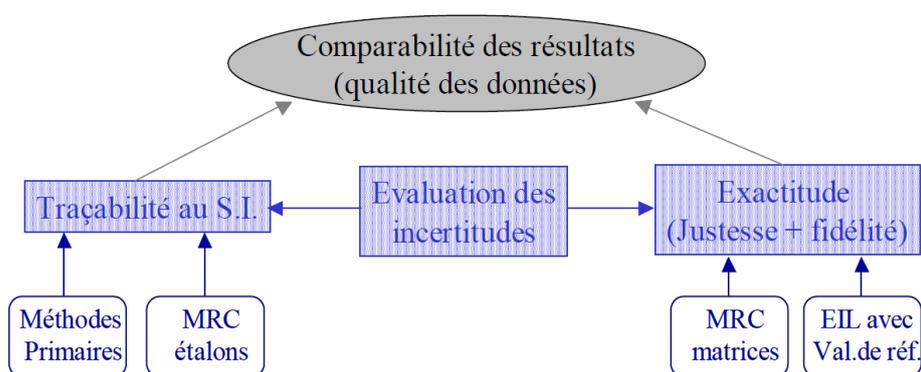


Figure 1 : Etapes nécessaires pour assurer la qualité des données analytiques

Les trois étapes fondamentales et nécessaires pour assurer la qualité des données et donc leur comparabilité sont :

- l'établissement de leur traçabilité métrologique, (via les méthodes primaires et les MRC étalons),
- l'exactitude, c'est à dire la fidélité et la justesse des mesures (via les MRC à matrices ou la participation à des essais inter laboratoires (EIL) avec valeur de référence),
- l'association d'une incertitude à la mesure.

Face au manque de moyens pour atteindre cette qualité : étalons primaires, matériaux de référence certifiés, essais inter-laboratoires avec valeur de référence permettant de répondre et de satisfaire à ces exigences ; le LNE, au travers de son rôle d'Institut National de Métrologie, a ainsi proposé une stratégie pour améliorer progressivement cette situation.

Cette stratégie privilégie deux voies prioritaires :

- la mise à disposition de solutions étalons certifiées aux opérateurs « analystes » et éventuellement de matériaux de référence certifiés ;
- la fourniture de valeurs de référence dans les essais inter-laboratoires. Ce second aspect de la stratégie, se fonde sur la démonstration de la maîtrise analytique pour des couples substances-méthodes avec une extrapolation de la compétence pour l'analyse à des paramètres présentant des caractéristiques proches (polarité, masse molaire, solubilité, réactivité) avec le même schéma de méthode d'analyse (extraction, purification, analyse instrumentale) (paragraphe 5.5.2, livrable Aquaref ; Fisicaro et al., 2011).

En 2011, les éléments de réflexion du schéma de traçabilité ont été discutés, présentés et posés ; pour 2012, le LNE s'était engagé à proposer une feuille de route de déploiement opérationnelle de cette action sur la période 2013-2015 et de mettre en évidence l'importance de disposer d'étalons certifiés pour assurer la traçabilité et la comparabilité des données. Ce document s'attache à travers quatre exemples à illustrer les erreurs pouvant être introduites sur des mesures ayant été réalisées avec des étalons non traçables ou dont les certificats ne sont pas suffisamment explicites :

- définition du mesurande et sélection des solutions étalon, exemple des alkyl phénols (erreurs systématiques) ;
- définition de la pureté d'un composé et utilisation de cette donnée pour l'étalonnage ;
- stabilité des solutions étalon, exemple des butyl étains ;
- solutions mono-élémentaire de zinc.

2. DEFINITION DU MESURANDE ET SELECTION DES SOLUTIONS ETALON, EXEMPLE DES ALKYL PHENOLS (ERREURS SYTEMATIQUES)

En chimie analytique, toute mesure nécessite en amont d'étalonner l'appareil. Pour cela, les étalons mis en œuvre sont soit des solutions mono ou poly substances préparées à partir de la substance pure puis de ses dilutions successives, soit des solutions contenant une ou plusieurs substances diluées si besoin. Il est donc important pour éviter toute erreur systématique que le composé présent dans la solution étalon soit le composé recherché.

De nombreux alkylphénols (AP) existent (figure 1), mais les isomères octyl et surtout nonylphénoliques représentent la grande majorité des composés commercialisés. Ils sont largement utilisés dans l'industrie (précurseurs de détergents, comme additifs de carburant et lubrifiants, comme polymères, et comme composants des résines phénoliques, présents dans les pneus, adhésifs, revêtements, papier carbone et caoutchoucs...).

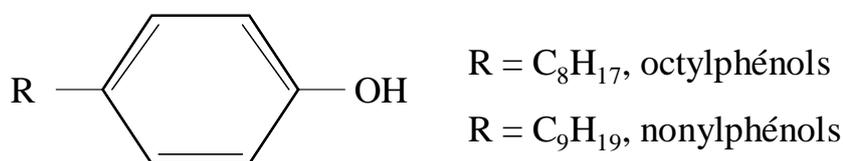


Figure 2 : Formule développée des alkylphénols
(ici est représentée la forme para, mais les formes méta et ortho existent aussi)

Ce sont des composés toxiques, persistants et bioaccumulables ; c'est pourquoi dès 2000, la DCE les a inclus dans le programme de surveillance (tableau 1).

		NONYLPHENOL(s)		OCTYLPHENOL(s)	
		CAS		CAS	
Directive 2000/60/CE	ANNEXE X	25154-52-3	Nonylphénols	1806-26-4	Octylphénols
		104-40-5	4-(para)-nonylphénols	140-66-9	(para-tert-octylphénol)
Directive 2008/105/CE	ANNEXE I: NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALES (NQE)	104-40-5	Note Nonylphénol (4-nonylphénol) Sauf indication contraire, il s'applique à la concentration totale de tous les isomères''	140-66-9	Octylphénol (4-(1,1', 3,3' - tétraméthylbutyl)-phénol))
	ANNEXE II	25154-52-3 104-40-5	Nonylphénols 4-(para)-nonylphénols	1806-26-4 140-66-9	Octylphénol 4-(1,1', 3,3' - tétraméthylbutyl)-phénol)
COM (2011) 876 final	ANNEXE I « ANNEXE X LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES DANS LE DOMAINE DE L'EAU	non applicable	Note : Nonylphénols nonylphénol (CAS 25154-52-3), y compris les isomères 4-nonylphénol (CAS 104-40-5) et 4-nonylphénol (ramifié) (CAS 84852-15-3).	non applicable	Octylphénol (n° CAS: 1806-26-4), y compris l'isomère 4-(1,1',3,3'- tétraméthylbutyl)phénol (n° CAS: 140-66-9).
	ANNEXE II NORMES DE QUALITÉ ENVIRONNEMENTALE (NQE)	84852-15-3	Nonylphénols (4-nonylphénol)	140-66-9	Octylphénols (4-(1,1', 3,3' - tétraméthylbutyl)-phénol))

Tableau 1 : Considérations réglementaires pour les AP

Il apparaît clairement que la directive demande, en 2000, de suivre :

- l'ensemble des nonylphénols, quelle que soit la position du phénol et quelle que soit l'isomérisation de la chaîne alkyle ;
- mais également le 4-(para)-nonylphénol ; ce composé n'existe pas d'un point de vue chimique ; il est donc difficile pour un analyticien de se le procurer. Si cette erreur de retranscription est mise de côté, le 4-n-nonylphénol est la forme linéaire du 4-nonylphénol.

Mais dès 2008, pour les EQS, la demande de suivi ne porte plus que sur la forme linéaire (4-(para)-nonylphénol). Cette situation a conduit à des mesures en alkylphénols différentes ; en effet, selon l'interprétation faite par des « décideurs », la mesure a été réalisée soit sur le nonylphénol « 104-40-5 » ou bien sur la somme des isomères. Or le 4-(para)-nonylphénol est peu présent dans l'environnement et le fait de prendre la somme des AP peut amener à déclasser une masse d'eau alors qu'elle ne le serait pas en ne tenant compte que du 4-(para)-nonylphénol, car la concentration totale sera supérieure.

Dans l'annexe 1 (liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau) de la résolution du Parlement européen et du Conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau (COM(2011)0876-C7-0026/2012 6 2011/0429(COD)), dans **les**

tableaux des substances, pour les AP, les n°CAS ont disparu et à la place, il y a un index explicatif qui spécifie de suivre tous les alkyl phénols en position para et en chaîne alkyle linéaire ou ramifiée. Cette précision devrait permettre maintenant de pouvoir disposer de données portant sur le même mesurande.

Si cette révision clarifie les substances à rechercher, , il va être difficile de pouvoir disposer de solutions étalon adaptées à la nouvelle demande pour étalonner les instruments de mesure ; en effet, sur le marché trois références seulement sont disponibles :

- CAS 25154-52-3 désigne un mélange d'alkylphénols du groupe nonyle des différentes isoméries de substitution et ramifications du groupe nonyle ;
-
- CAS 84852-15-3 désigne les nonylphénols substitués para y compris les types de ramification du groupe nonyle ;
-
- CAS 104-40-5 se réfère au 4-n-nonylphénol, ce qui signifie que l'isomère de nonylphénol linéaire est en position para.

Si pour la dernière référence, il existe bien un MRC ; pour les deux premières, ce sont des mélanges techniques, c'est à dire un mélange d'AP. Généralement, ce type de mélange est peu reproductible entre fournisseurs et d'un lot à l'autre. Ainsi en 2008, Katase (KATASE et al. Chemosphere 70(2008) 1961-1972) a mis en évidence que pour des mélanges de référence identique (n° CAS : 84852-15-3) mais obtenus auprès de fournisseurs différents (figure 3), les concentrations de certains isomères sont totalement différentes. Ce qui pourrait lors de la quantification engendrer des erreurs systématiques.

Portions of *para*-nonylphenol isomers in three technical mixtures

IUPAC name	Abbreviation	Mass % in technical mixture				
		TCI	Aldrich	Fluka	Fluka ^b	Acros ^b
4-(2,4-Dimethylheptan-4-yl)phenol	244 NP	6.1 ± 0.1	3.8 ± 0.1	3.8 ± 0.2	n.d.	n.d.
4-(2,4-Dimethylheptan-2-yl)phenol	242 NP	9.4 ± 0.2	7.0 ± 0.2	7.9 ± 0.2	14	12
4-(2,6-Dimethylheptan-2-yl)phenol	262 NP	3.9 ± 0.3	4.4 ± 0.1	4.4 ± 0.3	5	2
4-(3,6-Dimethylheptan-3-yl)phenol	363 NP	11.1 ± 0.3	9.9 ± 0.3	10.1 ± 0.3	13	9
4-(4-Ethyl-2-methylhexan-2-yl)phenol	4E22 NP	8.2 ± 0.4	5.9 ± 0.3	7.3 ± 0.2	6	3
4-(3,5-Dimethylheptan-3-yl)phenol (NP-E)	353 NP ^a	8.8 ± 0.4	7.4 ± 0.8	7.4 ± 0.5	10	10
4-(2,5-Dimethylheptan-2-yl)phenol	252 NP	7.7 ± 0.3	7.2 ± 0.7	7.1 ± 0.5	7	3
4-(3,5-Dimethylheptan-3-yl)phenol (NP-G)	353 NP ^a	7.3 ± 0.3	6.0 ± 0.7	6.1 ± 0.4	10	10
4-(4-Methyloctan-4-yl)phenol	44 NP	3.2 ± 0.1	3.6 ± 0.3	3.3 ± 0.1	n.d.	n.d.
4-(3-Ethyl-2-methylhexan-2-yl)phenol	3E22 NP	5.4 ± 0.1	4.4 ± 0.4	4.3 ± 0.3	n.d.	n.d.
4-(2,3-Dimethylheptan-2-yl)phenol	232 NP	9.2 ± 0.4	6.4 ± 0.3	7.4 ± 0.1	n.d.	n.d.
4-(3-Methyloctan-3-yl)phenol	33 NP	5.9 ± 0.2	5.2 ± 0.5	5.0 ± 0.3	4	2
4-(2-Methyloctan-2-yl)phenol	22 NP	3.0 ± 0.2	3.4 ± 0.3	2.9 ± 0.3	2	1
Total		89 ± 2	75 ± 4	77 ± 2	71	52

Figure 3 : concentration de différents nonylphénols dans des mélanges techniques (b Quantified by Ruß et al. (2005))

Ce manque d'homogénéité dans les mélanges techniques peut amener certains laboratoires à des erreurs systématiques lors de la quantification. Ainsi lors d'un essai inter laboratoires en 2009 (Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in Surface Water - CMA on-site 2 (EUR 24081 EN - 2009), la détermination d'un mélange de 4-nonylphénols a montré des dispersions non

négligeables (figure 4) : de 0 à 900 ng/mL, avec une moyenne de l'ordre de 500 ng/mL.

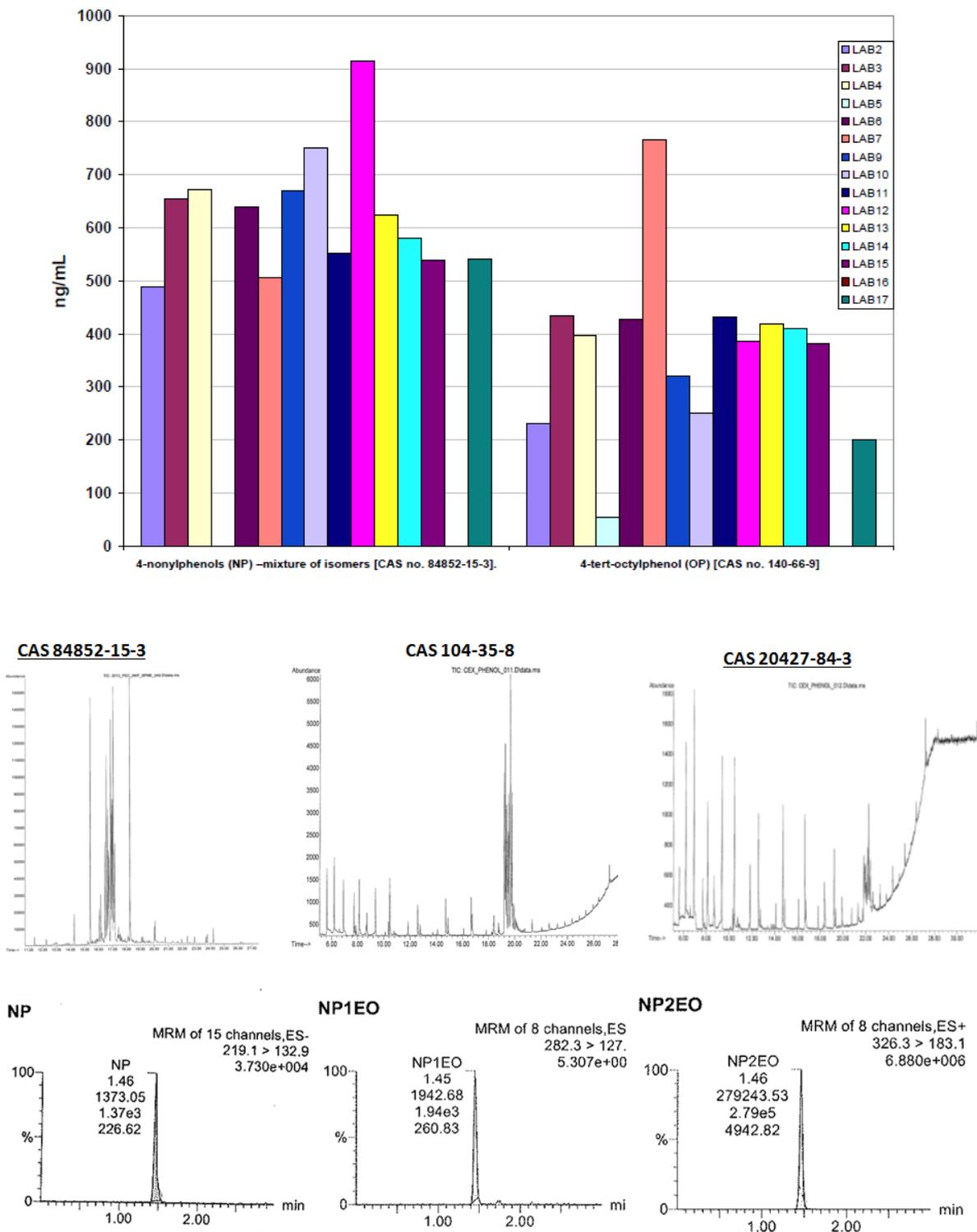


Figure 5 : séparation de différents mélanges en chromatographie en phase gazeuse(A) et liquide (B)

Même si un MRC est disponible pour le nonylphénol linéaire (NMIJ CRM 4031a « high purity , 4-n-nonylphenol »), il n'est pas possible pour les autres alkylphénol d'assurer la traçabilité et donc la comparabilité des données.

Dans le cas où aucun MRC n'existe, l'analyticien choisira un MR correspondant à l'espèce recherchée afin d'étalonner son appareil de mesure. Il doit cependant s'assurer du titre de son MR afin de limiter des biais éventuels qui pourraient être liés à l'étalonnage.

3. DEFINITION DE LA PURETE D'UN COMPOSE ET UTILISATION DE CETTE DONNEE POUR L'ETALONNAGE

En chimie analytique, toute mesure nécessite en amont d'étalonner l'appareil. Pour cela, les étalons mis en œuvre sont soit des solutions mono ou poly substances préparées à partir de la substance pure puis de ses dilutions successives, soit des solutions contenant une ou plusieurs substances diluées si besoin. Afin d'évaluer la précision d'une mesure en fonction de la qualité des étalons et de l'interprétation et/ou utilisation différente du certificat livré avec l'étalon, une simulation de calcul a été réalisée en considérant :

- deux étalons de pureté différente : la pureté fournie pour le premier est de 98 % minimum, et le deuxième de 95,4 % minimum ;
- 5 laboratoires utilisant de manière différente les informations.

Le tableau 2 résume les étalons ainsi que les puretés prises en compte par les différents laboratoires pour le calcul des titres des solutions étalon. En effet, le laboratoire peut choisir soit de :

- ignorer la valeur de la pureté et donc considérer le produit comme pur à 100 %,
- corriger la valeur de la solution étalon en tenant compte de la pureté annoncée dans le certificat : ici soit 98 % ou 95,4 %
- corriger la valeur de la solution étalon en tenant compte de la pureté déterminée avant chaque nouvelle préparation de solutions étalon, soit ici 92,7.

Etalon	Pureté annoncée par fournisseur	Laboratoire	Pratique	Pureté prise en compte dans le calcul du titre des solutions étalon (%)
A	98 % min	1	ne corrige jamais par pureté	100
A	98 % min	2	corrige par la pureté indiquée sur le certificat	98
A	98 % min	3	corrige par la pureté « re » déterminée lors de chaque usage de la poudre	92,7
B	95,4 % min	4	ne corrige jamais par pureté	100
B	95,4 % min	5	corrige par la pureté indiquée sur le certificat	95,4

Tableau 2 : Valeur de la pureté du composé étalon en fonction des pratiques différentes

Nous nous sommes proposés ici, à partir d'un exemple réel (données obtenues au LNE sur nos solutions étalon et sur un échantillon réel), de simuler différentes droites d'étalonnage pour chaque laboratoire en ne faisant varier que le titre des solutions étalons et en considérant que les laboratoires mettent en œuvre la même méthode. Pour chaque laboratoire et en tenant compte de la pureté définie dans le tableau 2, la droite d'étalonnage a été définie par cinq solutions étalon de concentration différente couvrant le domaine analytique dans lequel est compris la concentration de l'échantillon et 5 répétitions d'analyse pour chaque niveau. La figure 6 illustre les droites d'étalonnage obtenues par les laboratoires 1,2 et 3. Il apparaît clairement que selon la prise en compte de la pureté, les droites sont différentes et peuvent conduire pour un même signal, à des concentrations comprises entre 185 et 199 µg/ml.

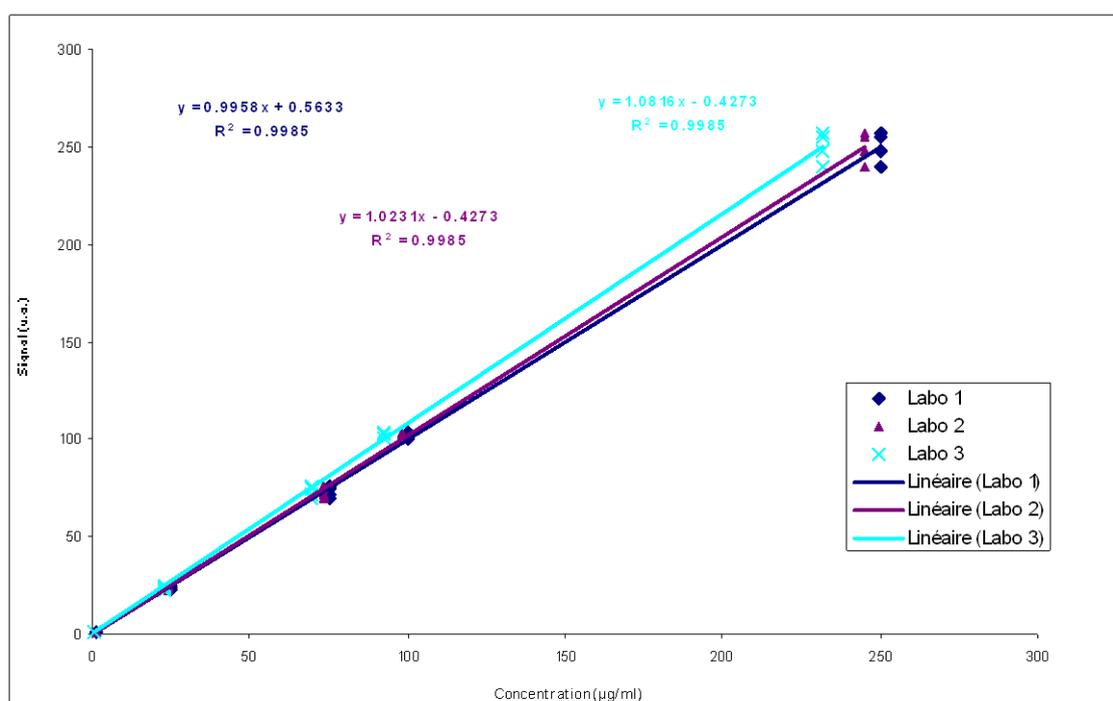


Figure 6 : Droites d'étalonnage mettant en œuvre l'étalon A obtenues par les laboratoires 1,2 et 3

Pour un même échantillon, fournissant le même signal, la figure 7 rassemble les valeurs de l'analyte, déterminées par les différents laboratoires, et la figure 8 le biais obtenu par chaque laboratoire par rapport à une valeur de référence.

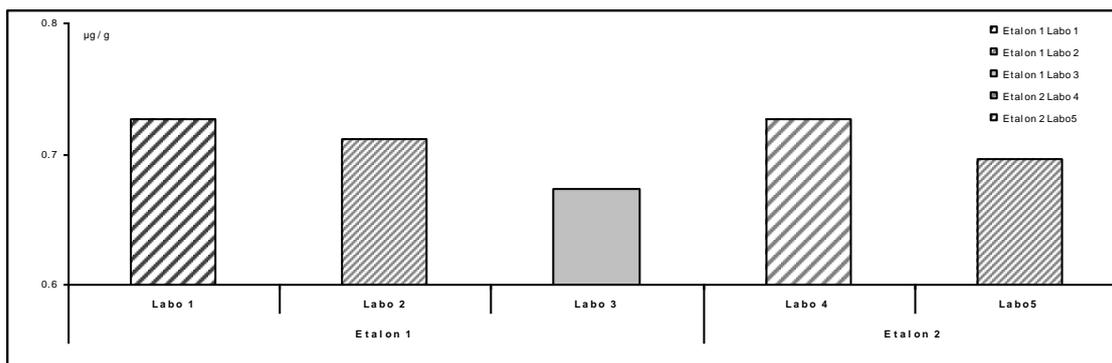


Figure 7 : Influence de la valeur de la pureté d'un étalon sur la concentration d'un échantillon mesurée par une même méthode mise en œuvre par différents laboratoires

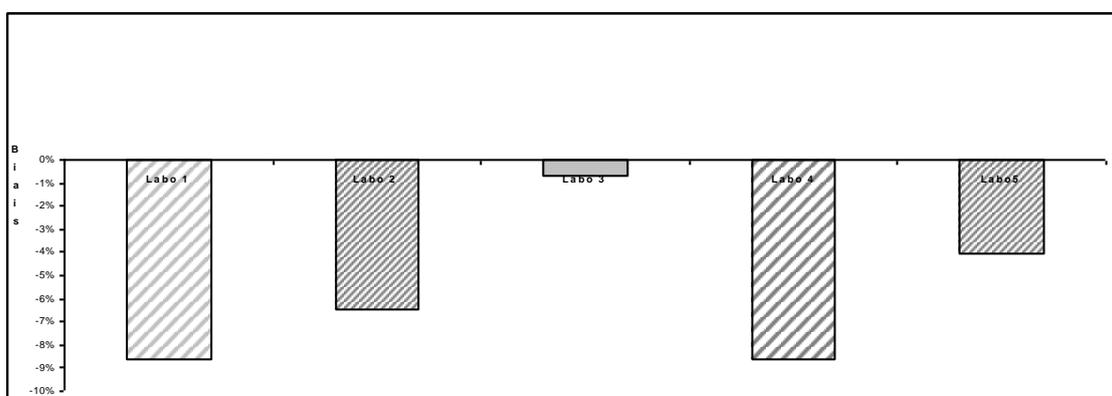


Figure 8 :Ecart (biais exprimé en %) par rapport à la valeur de référence

Le laboratoire 1 ayant utilisé l'étalon 1 et le laboratoire 4 ayant utilisé l'étalon 2 fournissent des résultats similaires malgré le fait que les étalons aient des puretés différentes. En effet, ne corrigeant pas le titre des solutions étalons par la pureté, les deux laboratoires obtiennent des résultats identiques. Par contre, par rapport à une valeur de référence, le biais est important, de l'ordre de 8 %.

Les laboratoires 2 et 5 prennent en compte le facteur « pureté » dans le calcul de la concentration des solutions étalon. Leurs biais par rapport à la valeur de référence sont alors diminués.

Le laboratoire 3 ayant des doutes sur la stabilité de son produit pur préfère lui, vérifier la pureté avant chaque utilisation. Ainsi il est apparu qu'effectivement le produit pur pouvait se dégrader. La concentration de l'échantillon mesurée par ce laboratoire apparaît alors plus faible que celle des autres. Par contre, le biais par rapport à une valeur de référence est plus faible (figure 4). En effet, ce laboratoire, en redéfinissant à chaque utilisation la pureté de son étalon, a pris en compte toute dégradation et/ou perte du « produit pur ».

En conclusion, ces observations mettent en évidence que, par un choix de calcul (pris en compte ou non de la pureté d'un composé) un biais, pouvant atteindre 8 %, est introduit sur la concentration d'un échantillon. De même, il est important de s'assurer de la stabilité des étalons car si elle n'est pas contrôlée, elle devient un biais supplémentaire lors de la mesure. Il est donc important de sélectionner les étalons mis en œuvre ; aussi bien en terme de valeur de la pureté qu'en terme de conditions de stockage.

En conclusion, ces observations mettent en évidence que, qu'il est important pour le chimiste analyticien de bien prendre en compte toutes les informations fournies dans le certificat associé à son étalon de mesure :

- les conditions de stockage et/ou de validité de son étalon ; en effet, si elles ne sont pas contrôlées, elles peuvent engendrer un biais supplémentaire lors de la mesure ;
- utiliser les informations de pureté des composés : en effet, la non prise en compte de cette valeur dans le calcul de la concentration des solutions étalon entraîne un biais non négligeable.

De même la sélection des étalons doit être effectuée en privilégiant les fournisseurs étant aptes à fournir des certificats suffisamment explicites. Ces certificats doivent préciser si le fournisseur est accrédité, la valeur de la concentration ou de la pureté avec son incertitude, les conditions de stockage...

4. SOLUTIONS DE COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

4.1. Contexte

En 2012, l'INERIS a organisé un exercice d'inter-comparaison sur la détermination des organoétains (OTC ; organotin compounds) dans les eaux de surface, aux concentrations compatibles avec la directive loi cadre sur l'eau DCE adoptée en 2000 (N° DRC-12-126814-07575A).

La valeur de référence obtenue par une méthode à caractère primaire (dilution isotopique associée à la spectrométrie de masse par couplage inductif) a été établie par le LNE sur trois OTC : le monobutylétain cation, le dibutylétain cation et le tributylétain cation. A ce jour, aucun matériau de référence certifié pour les organoétains dans l'eau n'existe sur le marché. Par contre, l'utilisation d'une méthode primaire permet au moins d'assurer la justesse des données et leur comparabilité.

Les matériaux d'essai suivants ont été fournis par l'INERIS :

- Une eau de source dopée en organoétains (12/126814/EN 1),
- Une eau de rivière dopée en organoétains (12/126814/EN 2),
- Un point de contrôle constitué d'une solution de dopage commerciale et d'un litre d'eau minérale Evian (12/126814/PC).

Les résultats préliminaires de cet exercice ont mis en évidence qu'un biais significatif (compris entre -50 et -25 %) a été observé entre les valeurs de monobutylétain et dibutylétain cation théoriques et les valeurs moyennes des laboratoires sur l'eau de référence obtenue par dopage par une solution commerciale d'une eau minérale d'Evian.

4.2. Analyse d'une eau de référence préparée par gravimétrie (validation de la justesse de la méthode de référence LNE)

Le manque de matériaux de référence certifiés pour les organoétains dans l'eau constitue un problème important en termes d'évaluation des performances de la méthode. Pour vérifier la justesse de la méthode DI-GC-ICP-MS appliquée par le LNE, une eau de référence a été préparée par gravimétrie en diluant trois solutions étalons mères respectivement de tri- di- et mono- butylétains, préparées au LNE à partir de produits purs, dans l'eau minérale Evian. Comme la stabilité des composés n'est pas maîtrisée aux faibles concentrations, l'eau de référence a été préparée le jour même de l'analyse, agitée pendant 30 min avant de procéder à l'échantillonnage et à l'analyse par dilution isotopique.

Le tableau 3 montre la comparaison des valeurs mesurées et des valeurs gravimétriques de référence.

Paramètres	Valeurs mesurées par DI-GC-ICPMS			Valeurs gravimétriques			Biais (%)	E_N
	μ (ng _{OTC} /kg)	U (ng _{OTC} /kg) $k=2$	U_r (%) $k=2$	μ (ng _{OTC} /kg)	U (ng _{OTC} /kg) $k=2$	U_r (%) $k=2$		
w_{TBT}	9.8	0.7	7.4	9.5	0.2	2.0	3.6	0.9
w_{DBT}	25.2	2.7	10.6	28.6	0.5	1.6	-11.7	2.5
w_{MBT}	12.1	2.5	21.1	14.8	0.3	1.7	-18.6	2.2

Tableau 3 : Valeurs mesurées des tri-, di- et mono- butylétain cations dans l'eau de référence, comparées aux valeurs gravimétriques. w : fraction massique des différents composés ; μ : valeur moyenne ; U : incertitude de mesure établie avec un facteur d'élargissement $k=2$; U_r (%) $k=2$: incertitude élargie relative ; Biais (%) : écart relatif entre la valeur mesurée et la valeur certifiée ; E_N : écart normalisé.

L'écart normalisé, E_N (ISO 13528), permet d'évaluer la différence entre les valeurs mesurées et celles certifiées en tenant compte des incertitudes associées : si $E_N < 2$ il n'y a pas de différence significative entre les deux valeurs (intervalle de confiance de 95 %).

Les écarts relatifs entre les valeurs mesurées et les valeurs gravimétriques sont plus importants dans le cas des di- et mono- butylétain cations, montrant un dosage plus problématique dans le cas des composés mono- et di- substitués, qui pourrait être lié à un problème de stabilité. Ces écarts sont statistiquement significatifs car ils dépassent la valeur préfixée, mais sont tout de même acceptables à ces niveaux très faibles de concentration, permettant ainsi de valider la justesse de la méthode appliquée, compte-tenu des difficultés analytiques associées à ces mesurandes.

4.3. Analyse de la solution 12/126814/PC» destinée au dopage de l'eau d'Evian utilisée comme point de contrôle lors de l'EIL

Dans le but de vérifier la concentration certifiée des composés dans la solution de dopage commerciale, fournie aux participants par l'organisateur lors du dopage du point de contrôle, celle-ci a été analysée par le LNE.

Les valeurs mesurées par la méthode de référence primaire (DI-GC-ICP-MS) sont les moyennes des mesures effectuées sur trois ampoules distinctes du même lot, analysées sur trois journées différentes (Tab.4).

Paramètres	Valeurs mesurées par DI-GC-ICPMS			Valeurs certifiées			Biais (%)	E_N
	μ ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{kg}$)	U ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{kg}$) $k=2$	U_r (%) $k=2$	μ ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{kg}$)	U ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{kg}$) $k=2$	U_r (%) $k=2$		
w_{TBT}	104.1	6.0	5.8	100.0	1.2	1.203	4.1	1.4
w_{DBT}	229.1	17.7	7.7	300.0	3.6	1.203	-23.6	7.8
w_{MBT}	63.3	9.5	15.0	150.0	1.8	1.203	-57.8	17.9

Tableau 4 : Valeurs mesurées des tri-, di- et mono- butylétain cations dans la solution de dopage « 12/126814/PC » par la méthode de référence primaire (DI-GC-ICP-MS), comparées aux valeurs certifiées par le fournisseur. w : fraction massique des différents composés ; μ : valeur moyenne ; U : incertitude de mesure établie avec un facteur d'élargissement $k=2$; U_r (%) $k=2$: incertitude élargie relative ; Biais (%) : écart relatif entre la valeur mesurée et la valeur certifiée ; E_N : écart normalisé. Les valeurs certifiées sont corrigées par la pureté au préalable.

Compte tenu de l'incertitude de mesure, il n'existe pas de différence significative entre la valeur mesurée par la méthode de référence et la valeur donnée par le fournisseur (valeur certifiée) pour le tributylétain. Cependant, dans le cas des dibutyl- et monobutyl-étain, les biais entre valeurs mesurées et valeurs certifiées sont supérieurs à 23% et 57%, respectivement. L'écart normalisé, qui tient compte des incertitudes, confirme la différence significative de concentration.

Aussi, une étude de stabilité à court terme de la solution de dopage a été effectuée, afin de vérifier que les écarts observés ne dépendaient pas d'un problème d'instabilité.

En observant les mesures obtenues sur l'échelle temporelle, il est à noter que les solutions sont stables sur une courte durée de temps (Fig. 9). En effet, les solutions ouvertes depuis 12 jours (solutions A) présentent les mêmes valeurs que les solutions analysées 1 ou 7 jours après ouverture (solutions B), ou ouvertes le jour même de leur analyse (solutions C). Cette observation est valable pour les trois espèces de butylétain.

En résumant, si on tient compte de l'incertitude de mesure, il n'y a aucune différence significative entre l'ensemble des points de mesure : les solutions de tributyl-, dibutyl- et monobutyl-étain sont homogènes, et stables sur une durée de 12 jours. Par contre les valeurs mesurées pour le dibutyl- et monobutyl-étain, diffèrent significativement des valeurs certifiées par le producteur d'étalon.

Des analyses supplémentaires sont en cours de réalisation pour vérifier les autres solutions commerciales certifiées, employées dans l'exercice d'inter-comparaison.

En première conclusion, les solutions de mono-, di- et tributyl étain sont stables dans le temps. Par contre, il apparaît que les titres des solutions annoncés par le fournisseur soient également entachés d'erreurs.

4.4. Conclusion

Il est encore tôt pour affirmer qu'un problème existe au niveau de la justesse des étalons d'organoétains disponibles sur le marché. Il a cependant été noté des biais pouvant aller de -25 à -50 % entre la valeur de référence et le titre donnée par le fournisseur.

Cette étude montre donc le besoin d'utiliser des étalons de bonne qualité ou de développer des solutions de référence traçables lorsqu'il n'en existe pas.

Comme pour certains composés organiques, il serait souhaitable que les laboratoires réalisent l'étalonnage avec des solutions provenant d'un fournisseur et mettent en œuvre des points de contrôle avec des solutions d'un autre fournisseur, si ce n'est pas possible d'avoir au moins des lots différents. Ceci afin de minimiser les biais ou bien de pouvoir en tenir compte dans l'évaluation des incertitudes.

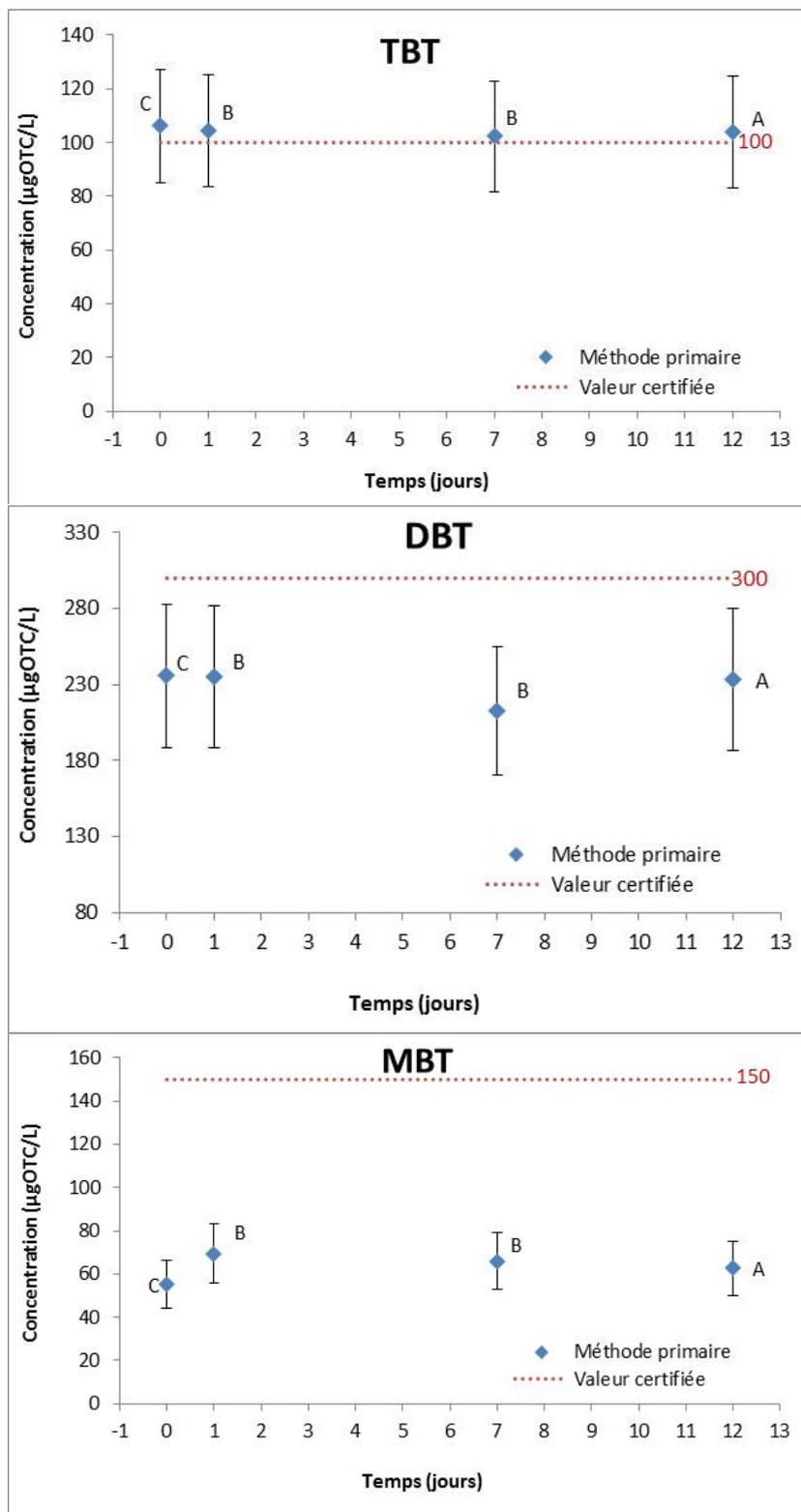


Figure 9 : Valeurs mesurées des tri-, di- et mono- butylétain cations dans la solution de dopage « 12/126814/PC », comparées aux valeurs certifiées par le fournisseur. Trois ampoules distinctes, A, B et C du même lot, ont été analysées le jour même de leur ouverture (C), après 1 et 7 jours (B), et après 12 jours (A).

5. QUALITE DES SOLUTIONS MONO-ELEMENTAIRES

Les solutions mono-élémentaire sont utilisées pour étalonner les appareils destinés à l'analyse des métaux dans des liquides (et plus particulièrement dans les eaux). Ces solutions, lorsqu'elles sont traçables, sont des outils pour établir la traçabilité métrologiques de ces analyses.

De 1995 à 1998, dans le cadre des programme d'étude BNM sur la vérification des solutions commerciales mono élémentaires, le LNE a déterminé par une méthode de référence primaire, la titrimétrie, le titre de 50 solutions provenant de 8 producteurs différents (figure 10).

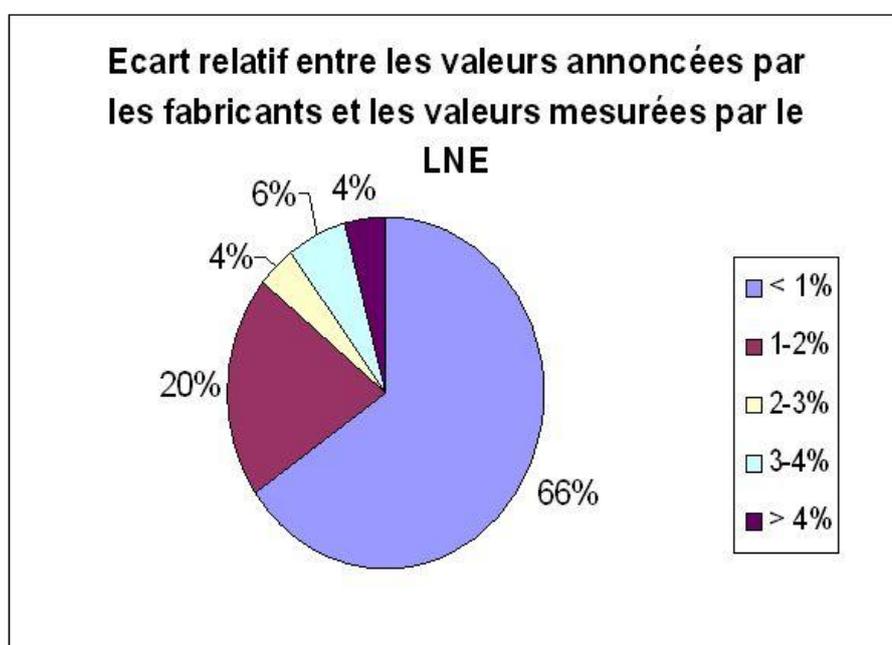


Figure 10 : écarts relatifs observés pour 50 solutions provenant de 8 producteurs différents entre la valeur annoncée par le fournisseur et la valeur mesurée par une méthode de référence primaire, la titrimétrie (incertitude méthode de référence : 0,2% à 0,4% ; incertitude fabricants : 0,5%)

Il apparaît que, si pour la majorité des solutions étalon (66%) il n'existe pas de différences significatives entre la valeur annoncée et la valeur mesurée, pour 34 % des solutions, un écart significatif est observé. Cet écart pouvant être supérieur à 34 % pour 4% des solutions mesurées.

Cette année, afin d'évaluer l'évolution de ces solutions étalon, une étude similaire portant sur la vérification de l'exactitude du titre de solutions mono-élémentaire de zinc a été menée en comparant le titre des solutions commerciales à la valeur mesurée par une méthode primaire.

5.1. Bilan sur les solutions mono-élémentaire

Pour ce faire, une liste de fabricants de solutions mono-élémentaire pour les éléments d'intérêt de la DCE et de l'état écologique a été dressée : 16 principaux fabricants (et/ou fournisseurs) sont recensés ; et, à la lecture de leur catalogue, il a été noté que :

- très peu de solutions mono-élémentaire sont des MRC ;
- l'incertitude relative des solutions vendues varie entre 0,2 et 0,5% en fonction de l'élément et du fabricant.

Le choix de la démonstration s'est porté sur le zinc (Zn), élément de l'état écologique, car :

- Les solutions mono -élémentaires de Zn sont disponibles chez les différents fournisseurs ;
- Si pour certains métaux, comme le plomb ou le nickel, les laboratoires annoncent des incertitudes pouvant varier respectivement de 4 à 20 % et de 10 à 20 %, celles pour le zinc sont plus élevées : de 20 à 50% (Cf. Rapport 2011 « Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes », Action IA03 Amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et analyses chimiques, AQUAREF) ;
- Le groupe de travail d'analyse inorganique du BIPM (Inorganic Analysis Working Group : IAWG) s'intéresse fortement à cet élément. Des études visant à améliorer la justesse des analyses de zinc en apportant une meilleure connaissance sur la fabrication des MRC de zinc, notamment des solutions mono-élémentaire sont en cours.

C'est la raison pour laquelle, nous nous sommes proposés de vérifier la concentration de cet élément dans les solutions commerciales avec la titrimétrie primaire à détection photométrie. L'étude porte sur des solutions mono-élémentaires de zinc provenant de 7 producteurs différents.

5.2. Matériaux soumis à l'essai

Le choix des fournisseurs fait, des solutions, vendues comme matériau de référence ou matériau de référence certifié et traçable , ont été sélectionnées (Tableau 5).

Fournisseur	type de MR	Traçabilité revendiquée sur le certificat	Matrice de la solution	Méthode de caractérisation de la solution	Titre de la solution annoncée par le fabricant	Incertitude en mg /L annoncée sur le certificat	Incertitude en % annoncée sur le certificat
1	MR	MRC NIST 3168a	HNO ₃ 5%	gravimétrie	1000 µg/mL	± 10 µg/mL	± 1
2	MRC	MRC NIST 3168a	HCl 2%	gravimétrie	997.7 mg/L	± 3.0 mg/L	± 0.5
3	MR	MRC NIST 3168a	HCl 2 à 5%	gravimétrie	999 mg/L	± 2.0 mg/L	± 0.2
4	MR	Non indiqué	HNO ₃ 5%	Non indiqué	996 mg /L	± 5.0 mg/L	± 0.5
5	MRC	MRC BAM 365 et SRM NIST 728	HNO ₃ 2%	Titration EDTA	1000 mg/L	± 4 mg/L	± 0.4
6	MR	MRC NIST 3168a	HNO ₃ 2%	ICP-OES	1001 mg/L	± 5 mg/L	± 0.5
7	MRC	MRC NIST 3168a	HNO ₃ 2%	Titration EDTA	1003 mg/L	± 3 mg/L	± 0.3

Tableau 5 : Solutions mono-élémentaire de zinc sélectionnées pour l'étude (MR : matériau de référence, MRC : matériau de référence certifié)

Il est à noter que la plupart des producteurs utilisent le même matériau de référence (MRC NIST 3168a) comme source de traçabilité.

Au moins 3 producteurs s'appuient uniquement sur la valeur gravimétrique obtenue lors de la fabrication de la solution.

Les certificats fournis avec les solutions mono-élémentaires sont représentatifs de la différence notable rencontrée fréquemment entre un MR et un MRC. En effet, le certificat du MRC doit contenir :

- la valeur de la concentration et son incertitude associée ;
- la méthode mise en œuvre pour établir le titre de la solution ;
- la pureté du matériau mis en solution ;
- la chaîne de traçabilité ;
- l'évaluation des incertitudes.

Alors que celui du MR ne fournira que les valeurs de la concentration et de l'incertitude associée.

5.3. Procédure de titrage mise en œuvre au LNE

Le titrage des solutions mono élémentaires repose sur l'utilisation d'une procédure primaire. Les concentrations en zinc sont déterminées par titrimétrie à l'EDTA avec détection photométrique.

L'incertitude analytique est déterminée à partir de la somme des variances de tous les facteurs influents, à laquelle s'ajoute la variance de fidélité de la méthode. La fidélité est déterminée pour une solution mono-élémentaire en répétant 10 fois l'analyse.

5.4. Titres des solutions mono-élémentaires de zinc sélectionnées

Pour chaque solution, le titre mesuré par le LNE a été comparé au titre certifié par le fabricant (tableau 6).

Fournisseur	Certificat		Méthode primaire	
	Concentration g/L	Incertitude g/L (k=2)	Concentration g/L	Incertitude g/L (k=2)
1	1.000	0.010	1,0053	0.0019
2	0.9977	0.005	1,0057	0.0020
3	0.999	0.002	0,9899	0.0020
4	0.996	0.005	0.991	0.0031
5	1.000	0.004	1.000	0.0022
6	1.001	0.005	1.006	0.0023
7	1.003	0.0050	1.002	0.0023

Tableau 6 : Solutions mono-élémentaires de zinc : concentrations certifiées par le fournisseur et concentrations mesurées par la méthode primaire

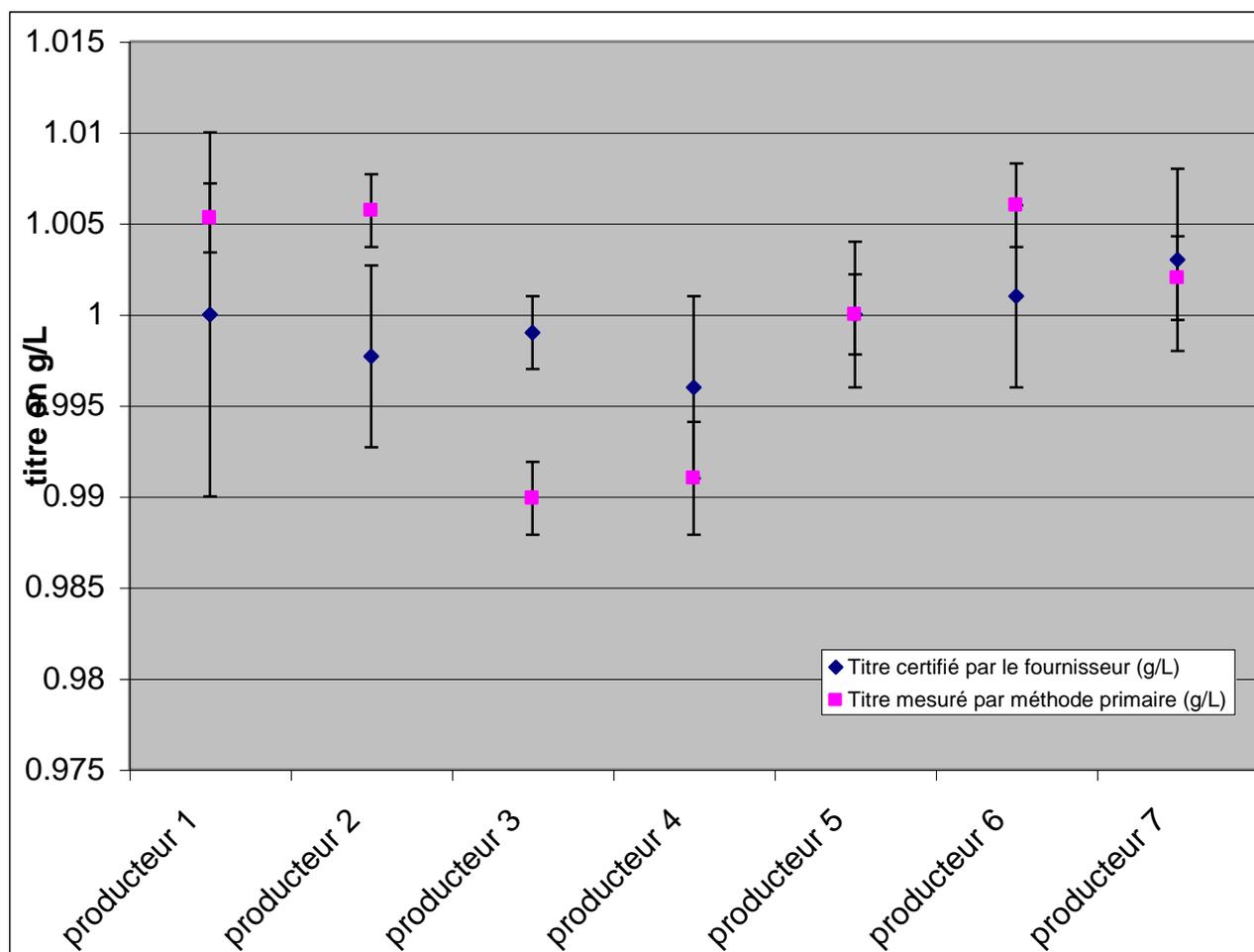


Figure 11 : Comparaisons des concentrations annoncées par le fournisseur et celles mesurées par la méthode primaire

Pour certaines solutions (5,6 et 7) (figure 11), il n'existe pas de différence significative entre la concentration annoncée par le fournisseur et celle fournie par la méthode de référence primaire. Par contre, pour trois solutions (2, 3 et 4), les concentrations annoncées sont significativement différentes de celle mesurées, l'écart pouvant atteindre 0,9 % pour la solution 3.

Il n'est pas possible d'attribuer un biais systématique à la nature de la solution : MR ou MRC. En effet, les solutions dont le titre est juste sont aussi bien des MRC (5 et 7) qu'un MR (6).

Par contre, pour toutes les solutions (1,2 et 3) dont la concentration annoncée est différente de celle mesurée, la valeur de la solution est obtenue à partir d'une méthode gravimétrique. Alors que pour les solutions pour lesquelles il existe une adéquation entre la valeur annoncée et la valeur mesurée (solutions 5, 6 et 7), la concentration est fournie à partir de mesures ICP-OES ou titrage par EDTA. Cette dernière méthode fournit d'ailleurs les résultats les plus proches (solution 6 et 7).

5.5. Quelles conséquences pour les résultats ?

Dans le paragraphe précédent, il a été montré une différence significative entre la valeur certifiée par le fournisseur et la valeur mesurée par la méthode primaire, la titrimétrie. Cette erreur qui paraît minime, peut-elle impacter le résultat et si oui, quelles peuvent en être les conséquences ?

Pour cela, à partir d'analyse par ICP/MS, une simulation a été réalisée en prenant le titre certifié et le titre mesuré de la solution sur différents échantillons de concentrations différentes en zinc (tableau 7). Il est à noter que l'incertitude de cette méthode est de l'ordre de 5%.

Titre fournisseur Solution 1 et 3	Titre mesuré par la méthode primaire (titrimétrie)	
	Solution 1	Solution 3
20,20	20,30	20,01
7,25	7,29	7,18
7,15	7,20	7,09
1,25	1,26	1,24
1,15	1,16	1,14

Tableau 7 : Effet d'un écart de 1% sur le titre de solutions monoélémentaire sur les concentrations en zinc d'une eau obtenues en prenant le titre des solutions monoélémentaire certifiés par le fournisseur ou le titre des solutions monoélémentaires mesurés par la méthode primaire (titrimétrie)

Quelle que soit la valeur de la concentration, en tenant compte des incertitudes, il n'existe pas de différence significative quel que soit le titre pris en compte pour la détermination des solutions d'étalonnage. Par contre, si les incertitudes ne sont pas prises en compte pour la détermination de l'état d'une masse d'eau, et en l'absence d'indice de fiabilité, à la NQE (7,2 µg/l), l'échantillon de la concentration mesurée à 7,25 par la solution 3 peut être déclaré conforme, alors qu'il ne l'est pas.

Cette situation pourrait être aggravée s'il apparaît que le titre des solutions présentes sur le marché ont une différence de 5% avec le titre mesuré par la méthode primaire (Tableau 8).

Titre fournisseur Solution 1 et 3 : 1 g/L	Titre mesuré par la méthode primaire (titrimétrie)	
	1,05 g/L	0,95 g/L
20,20	21,31	20,30
7,25	7,62	6,82
7,15	7,55	6,73
1,25	1,32	1,18
1,15	1,21	1,08

Tableau 8 : Effet d'un écart de 5% sur le titre de solutions monoélémentaire sur les concentrations en zinc d'une eau obtenue en prenant le titre des solutions monoélémentaire certifiés par le fournisseur ou le titre des solutions monoélémentaires mesurés par la méthode primaire (titrimétrie)

Peut-on en parler lundi ?

5.6. Conclusion

L'étude de vérification de la concentration de solution mono-élémentaire de zinc par une méthode primaire a été menée sur 7 solutions différentes. Seulement 3 solutions présentent des concentrations annoncées en adéquation avec les concentrations mesurées par la méthode primaire de référence.

Les autres solutions présentent un écart qui peut aller jusqu'à 1%, alors que les incertitudes annoncées sont beaucoup plus faibles.

Ces solutions utilisées pour étalonner des appareils (ICP-OES, AAS) sont diluées plusieurs fois afin de travailler dans la gamme de mesure des appareils. Les dilutions successives entraînent des incertitudes qui viennent s'ajouter à l'incertitude initiale de l'étalon. Ces incertitudes sont d'autant plus fortes que l'incertitude de l'étalon est élevée, en outre l'erreur sur la concentration finale sera d'autant plus grande que l'écart entre la valeur certifiée et la valeur mesurée par une méthode primaire est grand. Et cela pourrait conduire à de mauvaises analyses

Afin d'estimer l'effet dû à la solution étalon utilisée, une prochaine étape de cette étude pourrait être un essai inter-laboratoire au cours duquel une solution étalon dont la valeur serait certifiée par une méthode primaire sera distribuée au participant. Ainsi, les incertitudes sur les analyses de zinc seraient impactées de la même façon par l'étalon utilisé et l'aptitude analytique du laboratoire pourra être évaluée. Mais, il est également indispensable que les laboratoires fournissent un deuxième résultat obtenu avec leurs propres solutions étalon afin d'observer un éventuel biais et le comparer aux incertitudes du résultat.

6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Assurer la comparabilité des données dans le temps et dans l'espace nécessite de disposer de mesures faibles et traçables. Un des éléments clefs est la disponibilité pour les laboratoires de matériaux de référence certifiés que ce soient des composés purs ou bien des solutions étalon.

Dans ce document, à travers quatre exemples, il a été montré que :

- la définition du mesurande c'est à dire l'espèce chimique mesurée est importante car elle peut être source d'erreur et entraîner un diagnostic erroné pouvant aller jusqu'au déclassement d'une masse d'eau (exemple des alkylphénols) ;
- il est nécessaire de pouvoir disposer de solutions étalon en adéquation avec les substances de la DCE afin de pouvoir faire une quantification correcte ; en effet il est important de pouvoir étalonner l'appareil de mesure avec les molécules recherchées et non pas des isomères (exemple des alkylphénols) ;
- il est indispensable afin de pouvoir interpréter correctement les résultats des EIL, de disposer de solutions étalon dont le titre est connu avec exactitude (exemple des composés organostanniques) ;

- certains biais observés peuvent être dus, non pas au processus de préparation de l'échantillon et son analyse, mais initialement aux solutions étalon dont le titre annoncé par le fournisseur n'est pas juste (le biais observé est largement supérieur aux incertitudes annoncées), même si ces solutions sont commercialisées sous la dénomination MR (matériau de référence) ou MRC (matériaux de référence certifiés).

Les certificats fournis avec les « étalons » doivent donc mentionner :

- le numéro cas qui doit correspondre au produit commandé ;
- les logos des organismes d'accréditation : ISO 34 pour la production de matériaux de référence, ISO 17025 (COFRAC ou équivalent) ;
- les différentes stabilités : long terme correspond aux conditions de stockage et le « short term stability » correspond aux conditions de transport ;
- la concentration/pureté fournie avec une incertitude ;
- les dates de péremption (certains fournisseurs donnent des délais très courts, ne pas hésiter à demander avant achat si possible) ;
- les analyses présentées dans le certificat afin de s'assurer que les impuretés identifiées ne soient pas gênantes pour l'analyse mise en œuvre au laboratoire.

L'idéal est de pouvoir mettre en œuvre un MRC. Cependant, s' il n'est pas possible d'en disposer à un coût abordable, des matériaux de référence (MR) avec une fiche associée fournissant le maximum de détails peuvent être utilisés.

Si aucun MRC ou MR existe, il est souhaitable de réaliser l'étalonnage avec un composé/une solution d'un fournisseur et de réaliser un point de contrôle avec un composé/une solution d'un autre fournisseur, si possible ou bien avec un autre lot. Si les résultats se recoupent, le composé/la solution est validée. Si une différence significative existe, il faudra en tenir compte dans l'évaluation de l'incertitude.

S' il existe de grosses variabilités lors de résultats d'essais inter laboratoires, il serait pertinent de pouvoir dissocier la partie liée à la variabilité de la ou des méthodes mises en œuvre, de celle liée aux étalons qui peuvent selon le type d'analytes représenter jusqu'à 20% de l'incertitude finale.

7. ANNEXE

Procédure de détermination des composés organostanniques

Toutes les solutions ont été préparées par gravimétrie. Les solutions mères ont été préparées à partir de produits purs. Le solvant utilisé est un mélange acide acétique/méthanol 3:1 (v/v). Une masse de 40 g d'échantillon d'eau et de 1 g de solution multicomposés à isotopie enrichie a été acidifiée et placée pendant 30 min dans un bain à ultrasons, pour extraire les composés des matières en suspension et de la phase colloïdale, potentiellement présentes dans les eaux naturelles. Une étape de dérivation des composés, qui a lieu dans un milieu tamponné à pH 5, est associée à une extraction liquide-liquide permettant de préconcentrer les analytes dans un faible volume de phase organique. Les mesures des rapports isotopiques sont effectuées par couplage GC-ICP-MS et corrigées par le facteur de biais en masse. Quatre blancs ont été préparés et analysés pour chaque matériau d'essai : il s'agit des blancs de matrice des eaux naturelles (avant le dopage en organoétains) soumis à la même procédure analytique utilisée pour les échantillons. La moyenne des signaux des blancs a été soustraite aux signaux des échantillons. La fraction massique de la solution multicomposés à isotopie enrichie est calculée par dilution isotopique inverse. Toutes les valeurs mesurées sont initialement exprimées en masse d'étain par masse de matériau d'essai et ensuite converties en masse d'organocation par masse de matériau d'essai.

Les sources d'incertitudes relatives à la préparation et à la mesure de l'échantillon ont été quantifiées en accord avec le guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM)¹. La fidélité intermédiaire a été calculée sur les mesures obtenues en utilisant la même procédure de mesure, le même lieu, n=3 mesurages répétés sur le même échantillon, n=4 échantillons appartenant au même matériau d'essai, préparés et analysés deux jours différents (J1 et J2).

1 Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement; JCGM 100:2008

1 Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement; JCGM 100:2008