

# GUIDE DES PRESCRIPTIONS TECHNIQUES POUR LA SURVEILLANCE PHYSICO-CHIMIQUE DES MILIEUX AQUATIQUES

## Aide technique Assurance Qualité liée à l'analyse Définitions et Recommandations

*Version 2011*

### Annexe à destination des commanditaires

## Rendement d'extraction

L'étape d'extraction d'un échantillon consiste à séparer la substance à analyser de la matrice eau ou de la matrice sédiment, pour lui rendre la chaîne de mesure instrumentale accessible. A cette étape du protocole analytique est associé un rendement, en particulier un rendement d'extraction des micropolluants organiques.

Afin que la mesure subséquente soit la plus représentative possible de la teneur de l'échantillon initial, il est particulièrement important que cette étape permette de récupérer la quantité maximale d'analyte sans apporter de pollution. Un mauvais rendement d'extraction conduit à un résultat sous-estimé (si la valeur obtenue n'est pas corrigée du rendement). Une pollution conduit à un résultat surestimé.

C'est pourquoi le rendement d'extraction est une caractéristique intrinsèque du protocole de mesure, que le laboratoire d'analyses doit connaître et surveiller, et qui doit être connu du commanditaire. Concernant les micropolluants organiques, suivant les substances, un rendement d'extraction de 80 à 120 % est jugé satisfaisant. Pour des familles difficiles, telles que les urées substituées, cette tolérance est généralement élargie à [70, 130] %.

Cette caractéristique influe évidemment sur la limite de quantification d'un protocole de mesure, ainsi que sur l'incertitude associée : de façon schématisée (ou simplifiée) si  $\pm 30\%$  de variation sont admis sur l'étape d'extraction sans correction, et en absence d'information supplémentaire sur le rendement d'extraction, l'incertitude associée à cette absence de correction sera de l'ordre de 30 %.

De manière analogue, il convient d'interroger le prestataire sur les moyens qu'il met en œuvre pour s'assurer de la stabilité de cette caractéristique dans le temps, et sur les mesures qu'il prend lorsqu'une déviation apparaît : exemple : si le rendement d'extraction d'une étape de préparation est mesuré à 40 %, le résultat de l'analyse est-il corrigé, ou la préparation recommencée ?

## Blanc

Le blanc est une caractéristique à part entière de la maîtrise d'une analyse. Il reflète le soin apporté à préserver l'échantillon des contaminations externes au cours du processus de mesure.

Il existe plusieurs types de blancs, de niveau d'information croissant :

- **Le blanc instrumental** consiste en la mise en œuvre d'un blanc solvant (conditions de solvants identiques à celles des échantillons à analyser à l'issue des étapes de préparation de l'échantillon) qui est analysé au début de chaque série d'analyse afin de vérifier l'intégrité du couplage instrumental : c'est à dire de l'absence de contamination et/ou interférences au niveau du système instrumental (absence de pic chromatographique au temps de rétention et/ou caractéristiques de détection (qui varient selon le type de détection mis en œuvre) de l'analyte ciblée) et vérification de

la ligne de base de l'instrument. Répétés au cours de la séquence d'analyses, ils permettent d'une part de s'assurer de l'absence de contaminations croisées entre les différents échantillons et d'autre part de vérifier l'absence de dérive de la ligne de base (ce qui est un signe indirect du maintien de la sensibilité du système instrumental).

S'ils restent exposés, les blancs instrumentaux peuvent également mettre en évidence des contaminations par les ambiances de laboratoire.

- **Le blanc méthode autrement appelé blanc de procédure** consiste en la mise en œuvre d'un matériau test simulé exempt des composés d'intérêt soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'extraction, la purification et l'identification. Réalisé en parallèle à chaque série d'échantillon, il permet de s'assurer du respect des conditions optimales de mise en œuvre de la méthode. Le blanc méthode est un élément déterminant pour garantir que la méthode employée permettra de répondre aux objectifs de la série de mesure qu'ils soient qualitatifs, semi-quantitatifs ou quantitatifs dans le temps où elle a été mise en œuvre.
- **Le blanc de solvant / matériel** (analyses organiques et organométalliques) : consiste en la vérification de l'absence de contamination au niveau de chacun des éléments constitutifs de la méthode globale : instruments et matériels de filtration, solvants d'extraction, instruments et matériels d'extraction, solvants de purification, solvants de conservation, instruments et matériels de purification ; instruments et matériels de reconcentration ; ambiances/environnement. C'est leur mise en œuvre rigoureuse qui permettra l'identification des sources de contamination et/ou interférences et leur maîtrise. Renouvelés dans le temps, ils permettent de s'assurer de la non dérive des conditions optimales de la méthode.
- **Blanc matrice** consiste en la mise en œuvre d'un matériau naturel exempt des composés d'intérêt soumis à la totalité du mode opératoire analytique, y compris l'échantillonnage, l'extraction, la purification et l'identification. Réalisé au cours des étapes de caractérisation des performances de la méthode, c'est un élément déterminant à la démonstration de la spécificité de la méthode. Sa représentativité par rapport aux échantillons à analyser est déterminante à sa pertinence.

L'usage qui est fait de cette mesure de blanc, quelle qu'elle soit, est également très important : le blanc peut soit

- Etre soustrait du résultat de la mesure de l'échantillon. Pour cela, le laboratoire devra avoir des informations/arguments lui permettant d'assurer que la valeur estimée du blanc est une valeur stable et qu'elle est identique pour tous les échantillons analysés de la série considérée. Dans ce cas, la limite de quantification (LQ) sera basse. Il est toutefois nécessaire de connaître la valeur du blanc, valeur réelle ou valeur typique, afin d'être en mesure d'estimer si le calcul qui conduit à la concentration dans l'échantillon présente une bonne sécurité, ou s'il s'agit de deux valeurs du même ordre avant soustraction ;
- Constituer une valeur de contrôle du biais incompressible induit par l'une des composantes du protocole analytique, parfois appelée « limite de quantification instrumentale », qui n'est pas soustraite du résultat de mesure d'un échantillon. Dans ce cas, la valeur rapportée pour un échantillon ne peut être inférieure au blanc, et la LQ doit en tenir compte. Il est, là aussi et pour les mêmes raisons, nécessaire de connaître la valeur du blanc, valeur réelle ou valeur typique.

Dans tous les cas, il est indispensable de savoir si la valeur mesurée a été corrigée et quelles ont été les règles de correction mises en œuvre.

## Incertitude

Une note pédagogique « Résultats de mesures et incertitude » a été élaborée en 2008 par AQUAREF. Elle est accessible sous <http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/estimation-un-resultat-de-mesure-et-de-son-incertitude-note-pedagogique> et présente :

- A quoi servent les incertitudes ?
- Quels sont les paramètres dont dépendent les incertitudes ?
- Quels sont les modes d'estimation de l'incertitude ?
- Quelles sont les informations fournies par les incertitudes ?
- Les obligations des laboratoires accrédités ?

L'incertitude de mesure est le paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées (VIM : Vocabulaire International de Métrologie)

L'incertitude de mesure rend compte à la fois, et de manière combinée, de :

- La justesse de la mesure : le résultat annoncé constitue-il une bonne estimation de la « valeur vraie », en général inaccessible ?
- La fidélité de la mesure : si la mesure était dupliquée (dans le même laboratoire d'analyses le même jour, un autre jour, ou dans un autre laboratoire d'analyses), quelle serait la différence observée ?

De multiples méthodes, basées sur le calcul ou au contraire sur la répétition expérimentales, peuvent être employées pour estimer l'incertitude. Elles sont représentatives de sources de variabilité différentes, qui ont chacune leur utilité suivant le contexte d'utilisation du résultat de mesure. Toutefois, la présentation de cette caractéristique intrinsèque de la mesure ne permet pas toujours de savoir si les différentes parties attachent la même signification à ce paramètre, et si c'est bien cette signification qui est pertinente dans le contexte qui les réunit.

C'est pourquoi, entre 2000 et 2003, les laboratoires d'analyses et représentants des pouvoirs publics réunis à l'AFNOR au sein de la commission de normalisation T90Q « qualité de l'eau-assurance qualité des mesures physico-chimiques », ont élaboré la norme NF T90-220, afin de publier la liste des protocoles pertinents d'estimation de l'incertitude de mesure pour l'analyse physico-chimique des eaux, ainsi que des recommandations d'emploi.

L'incertitude associée à un résultat de mesure peut être estimée selon l'une des 3 approches suivantes :

- Approche 1 « *type GUM*<sup>1</sup> » : cette approche repose sur un calcul selon la norme EN 13005, prenant en compte des valeurs issues du contrôle métrologique du processus de mesure, et un part de variabilité attribuée à l'échantillon. Elle nécessite la décomposition mathématique complète du processus de mesure. L'approche GUM peut être utilisée dans tous les cas (si le modèle mathématique peut être décrit) et doit être appliquée à des matrices et des niveaux de concentrations généralement rencontrés par le laboratoire d'analyses. Seule cette approche permet d'évaluer l'importance relative des différentes sources d'incertitude. C'est l'approche la plus difficile à mettre en œuvre de façon générale.

---

<sup>1</sup> Norme NF ENV 13005 -1999- (GUM) : « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure »

- Approche 2 « *type carte de contrôle* » : cette approche, découlant de l'exploitation des cartes de contrôle du processus de mesure, réalisées à partir de l'analyse de solutions synthétiques/matériaux de références certifiés, caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient être observée en cas de nouvelle analyse de l'échantillon par le même laboratoire d'analyses dans un délai compatible avec sa conservation.

Si elle est réalisée sur un matériau de référence représentatif de la matrice à un niveau de concentration, l'incertitude est exploitable directement à ce niveau de concentration. Si elle est réalisée sur un matériau synthétique à un niveau de concentration, l'incertitude représente a priori une incertitude minimisée qui ne tient pas compte entre autre de l'effet matrice de l'échantillon à ce niveau de concentration. La valeur d'incertitude ainsi déterminée n'est utilisable qu'au(x) niveau(x) de concentration étudié(s).

- Approche 3 « *type essais interlaboratoire* » : l'incertitude indiquée résulte de l'exploitation des données issues des essais interlaboratoires auquel le laboratoire d'analyses a participé. Elle représente la valeur maximale de la dispersion couramment observée pour des résultats produits par plusieurs laboratoires d'analyses différents sur le même échantillon.

L'approche 1 est rare en analyse instrumentale (ex : MES par méthode gravimétrique), la décomposition mathématique totale d'un processus de mesure étant complexe et les calculs résultants longs.

Suivant le but poursuivi, les approches 2 ou 3 pourront être recevables :

- L'approche 2 réalisée sur un matériau synthétique est acceptable pour la détermination des métaux sur les eaux sans effet matrice ;
- L'approche 4 donnera une évaluation de la variation induite par l'intervention de plusieurs laboratoires d'analyses en même point de mesure.

Dans tous les cas, il convient de vérifier que ces approches ont été mises en œuvre sur le domaine de concentrations étudiées.