

Validation de méthode d'étalonnage et évaluation des incertitudes de mesure en analyse chimique au moyen de la norme XPT 90-210 et du guide Eurachem

Christophe Bressot, Marie-Pierre Strub, Reine Landa-Poteau

▶ **To cite this version:**

Christophe Bressot, Marie-Pierre Strub, Reine Landa-Poteau. Validation de méthode d'étalonnage et évaluation des incertitudes de mesure en analyse chimique au moyen de la norme XPT 90-210 et du guide Eurachem. Congrès International de Métrologie 2003, Oct 2003, Toulon, France. pp.NC. ineris-00972439

HAL Id: ineris-00972439
https://ineris.hal.science/ineris-00972439

Submitted on 3 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

VALIDATION DE METHODE D'ETALONNAGE ET EVALUATION DES INCERTITUDES DE MESURE EN ANALYSE CHIMIQUE AU MOYEN DE LA NORME XP T 90-210 ET DU GUIDE EURACHEM.

Christophe Bressot, Marie-Pierre Strub, Reine Landa-Poteau
Organisme : INERIS
Parc technologique ALATA-
B.P. N°2,
60550 Verneuil en Halatte

Résumé :

L'INERIS, organisme accrédité ISO/CEI/17025, certifié ISO 9001 et reconnu BPL, a pour mission la maîtrise des risques industriels et la protection de l'environnement. L'expertise de l'Institut repose en grande partie sur l'exploitation des résultats de mesure, d'analyse et d'essais réalisés en interne. Le développement de la métrologie, et donc en particulier l'estimation des incertitudes de mesure, a été défini comme un axe stratégique. Un exemple d'essai portant sur le dosage de substances dangereuses a été réalisé à la Direction des Risques Chroniques dans l'unité de CHimie analytique et ENvironnementale (DRC/CHEN) en collaboration avec le Service de Qualité Métrologie (SQM). Il a servi de support pour les calculs des incertitudes de mesure exposés dans ce document.

Abstract :

INERIS, a certified (ISO 9001) and accredited (ISO/CEI 17025) organization, has the mission of controlling industrial and environmental risks. The Institute expertise is mainly based on the exploitation of the test and analysis and results of measurement carried out in-house. The development of metrology and thus in particular the estimate of uncertainties of measurement was defined like a strategic axis. An example of a test relating to the proportioning of dangerous substances has been carried out with DRC/CHEN (Direction of "Risques Chroniques", in the department of "CHimie analytique et Environnementale") and SQM (Service de Qualité Métrologie). It was used as a support for measurement uncertainties calculations developed in this document.

1. Introduction

L'objectif de cette étude est de proposer un protocole de quantification des incertitudes de mesure selon les préconisations du guide Eurachem [1]. L'étude porte sur une méthode d'analyse par CLHP (Chromatographie Liquide Haute Performance) de certains HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) comme le dibenzo[ah] anthracene, l'anthracène, le benzo[a]pyrène et le benzo[k]fluoranthène, notés respectivement dB[a,h]a, an, B[a]p et B[k]f.

L'étalonnage représente une source importante d'incertitudes en chimie analytique. Pour assurer une bonne fiabilité de l'étalonnage, nous avons opté pour l'utilisation du plan A de la norme NF X PT 90-210 [2] comme support de validation de l'étalonnage

Le guide Eurachem [1] propose de procéder à une étude qualitative des sources d'incertitudes puis de les quantifier de manière rigoureuse. Ce guide, qui suit les préconisations du Guide pour l'Expression de l'Incertitude de Mesure [3], est destiné précisément à des applications en chimie.

2. Analyse du processus

Le diagramme d'Ishikawa [4] (dit de cause à effet) est l'outil couramment utilisé [1] pour présenter les différentes causes possibles d'incertitudes. Cette méthode nécessite une description préalable du processus analytique.

Dans ce cas, la matrice de l'échantillon correspond à de l'eau résiduaire. Les concentrations détectées sont ramenées au volume d'échantillon initial (~1L). Les opérations sont réalisées dans le cadre d'un essai d'aptitude sur eau résiduaire et selon un mode opératoire inspiré de la norme NF ISO 17993 [5].

Le diagramme d'Ishikawa de l'analyse du processus de mesure des HAP par CLHP dans les eaux résiduaires est représenté en figure 1.

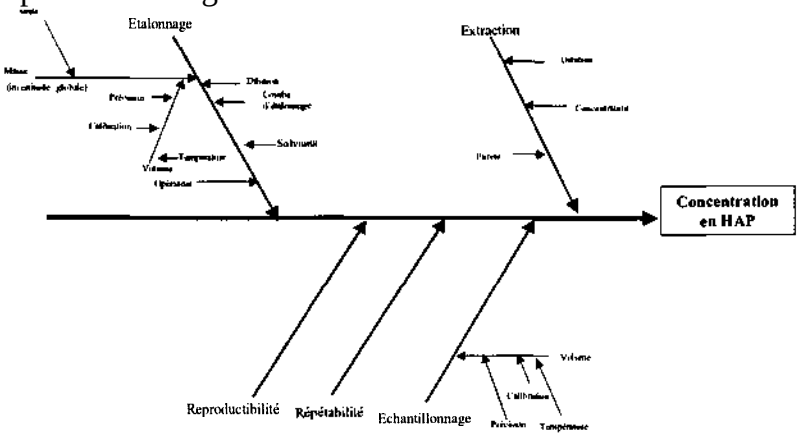


Figure 1 : diagramme d'Ishikawa des sources d'incertitudes de l'analyse des HAP.

Dans le cas étudié, les sources d'incertitudes prises en compte sont :

- l'extraction comportant des phases de concentration et de dilution
- l'étalonnage
- la dérive de la mesure
- la reproductibilité
- l'échantillonnage

La caractérisation de la mesure implique, dans le cadre de l'estimation d'une incertitude, de fournir une description du

modèle la plus développée possible. Par exemple, pour le dosage des HAP par CLHP, la formule suivante est obtenue :

$$C_{echt} = \frac{(C_{HAP})_{interp} \times f_d \times f_R}{V_e \times Rdt_{ext}} \qquad \text{(Équation 1)}$$

C_{echt} : concentration (HAP) dans l'échantillon
$(C_{HAP})_{interp}$: concentration interpolée à l'aide de la fonction d'étalonnage
f_d : facteur de dérive de la mesure (étalonnage)
f_R : facteur de reproductibilité
V_e : volume de l'échantillon
Rdt_{ext} : rendement d'extraction

Il convient alors de calculer chaque composante (incertitude-type) puis d'en déduire l'incertitude-composée résultante. Pour ce qui concerne la fonction d'étalonnage, si les variances ne sont pas homogènes dans le domaine de concentration, une régression linéaire pondérée est alors employée pour corriger ce défaut. De plus, l'application de la méthode de Kragten [6] permet d'estimer chacune des composantes par un processus itératif et non majorant. L'incertitude élargie U est obtenue en appliquant le facteur d'élargissement k=2 à l'incertitude composée.

3. Les tableaux des résultats

Incertitudes-types

Le facteur de dérive ($u_{(fd)}$) ou l'incertitude liée à l'échantillonnage ($u_{(ve)}$) sont égaux (voir tableau 1) pour les quatre analytes étudiés, du fait de la similitude des conditions opératoires employées (même échantillonnage et même chaîne analytique). En revanche, le coefficient de reproductibilité (CV_{repro}) du B[k]f est très supérieur à celui du B[a]p (voir tableau 1). C'est une illustration de la variation des comportements physico-chimiques des composés étudiés.

Les deux plus fortes incertitudes-types liées àl 'étalonnage (incluant l'étalonnage et la dilution) sont constatées pour B[a]p et l'anthracène (voir tableau 1), avec pour cause principale l'incertitude-type sur l'étalonnage (respectivement 1,3 et 2,2 ng/mL).

Incertitude-type	dB[a,h]a	an	B[a]p	B[k]f
$u_{(vc)}$ (L)	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
u(Et) étalonnage + dilution (ng/mL)	0,9	2,6	1,5	0,5
$u_{(fd)}$	0,016	0,016	0,016	0,016
S_R (ng/L)	1,3	5,5	3,7	1,3
$u_{(fR)}$ (=CV_{repro} %)	7,5 %	6,6 %	9,1%	5,64 %
Rdt_{ext} (%)	82,4%	76,2%	81,4%	89,9 %
$u_{(Rdtext)}$ (%)	2,0%	1,9 %	2,2 %	3,6 %

Tableau l : Caractéristiques des incertitudes-types liées à l'échantillonnage $u_{(Ve)}$, à la fonction d'étalonnage (u_{Et}) à la dérive $u_{(fd)}$, à la reproductibilité $u_{(fR)}$, et à l'extraction $u_{(Rdtext)}$ pour les HAP étudiés dans le domaine d'étalonnage compris entre 10 à 100 ng/mL, (saufB[k]fentre 5 à 50 ng/mL).

Dans le cas de l'anthracène, la formule de l'incertitude-type liée à l'étalonnage par régression pondérée est sensiblement différente de celle employée en cas de régression non-pondérée. Cette différence induit une majoration de l'incertitude sur l'étalonnage dans le cas étudié (anthracene).

Incertitudes-types composées

Le tableau 2 rassemble les différentes informations concernant les incertitudes :

Incertitude	dB[a,h]a	an	B[a]p	B[k]f
concentration (ng/L)	44,1	85,5	44,3	22,7
Incertitude composée (ng/L)	3,58	6,88	4,42	1,45
CV_{IC} [1]	8,1%	8,1%	10,0%	6,4%
K	2	2	2	2
Incertitude élargie (ng/L)	7,2	13,8	8,8	2,9
Incertitude relative Kragten [6] (%)	16,2%	16,1%	19,9%	12,8%
Incertitude relative sans Kragten [6] (%)	17,0%	16,1%	20,9%	15,0%

Tableau 1: Caractéristiques des incertitudes-types liées à l'échantillonnage.
[1] *Coefficient de variation de l'incertitude composée.*

Les incertitudes élargies relatives, calculées avec la méthode Kragten, sont du même ordre puisque les résultats sont compris entre 12,8 % (B[k]f) et 19,9 % (B[a]p). Par ailleurs, les changements de méthodes de calcul (Kragten/sans Kragten) n'entraînent pas des résultats significativement différents.

4. Conclusions

Les travaux présentés dans cette étude correspondent à des cas concrets d'analyses chimiques concernant le domaine de l'environnement. Les thèmes :

- de l'analyse de traces dans le cadre d'analyses de routine,
- des étapes de l'étalonnage,
- des dilutions,

sont traitées en conformité avec le guide Eurachem et la norme X PT 90-210.

De plus, l'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse, si elle est très différente de l'analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance, repose sur des principes physiques voisins dans sa mise en œuvre et par la nature des composés visés ; l'enchaînement des séquences analytiques est similaire. La modularité de notre outil informatique permet donc également son adaptation à des processus analytiques de CPG.

Des compléments (dérive de l'étalonnage, extraction) ont été apportés en vue d'étudier les incertitudes de mesure tout en respectant les normes en vigueur pour l'analyse chimique des HAP.

L'outil informatique s'avère plus que nécessaire du fait de la multiplicité des composantes de l'incertitude de mesure, ainsi que de la comparaison des différentes méthodes de calcul (avec ou sans Kragten).

Le type d'analyse présenté ici repose sur des principes qui peuvent être appliqué à la majorité des analyses réalisées par Chromatographie (CLHP et CPG) dans nos laboratoires. Ainsi, l'effort consacré au développement de l'outil informatique peut donc être rapidement valorisé par une

adaptation simple aux autres processus analytiques utilisant des moyens similaires.

Bibliographie

1 Eurachem / CITAC, Guide, Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd ed., 2000 ; voir aussi http://www.measurementuncertainty.org/

2 XP T 90-210, "Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence.", AFNOR, ISSN 0335-3931, 1999.

3 NF ENV 13005, "Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure", AFNOR, ISSN 0335-3931, 1999.

4 J.M., Gogue, Traité de la qualité, ed Economica, ISBN 2-7178-4004-4, 2000.

5 Projet NF ISO DIS 17993, "Qualité de l'eau-Détermination des 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par CLHP avec détection de fluorescence.", AFNOR, 2000.

6 J., Kragten, "Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique", Analyst, 119, (10), 1994, p. 2161 - 2166.