

EVALUATION D'UNE APPROCHE METROLOGIQUE POUR L'ANALYSE DES EAUX

PROJET METREAU
Philippe Charlet, Gilles Hervouët
Laboratoire National d'Essais
1, rue Gaston Boissier 75724 Paris Cédex 15

Résumé

Un projet de démonstration, le projet METREAU, a été mené durant l'année 2002 pour évaluer les bénéfices possibles de l'implantation d'une structure métrologique permettant d'améliorer la qualité des déterminations effectuées par les laboratoires d'analyse des eaux. L'étude a porté sur l'analyse du cadmium et du plomb dans une eau souterraine. Un essai d'aptitude réunissant 46 laboratoires a mis en évidence un écart de justesse lors de l'analyse du plomb dans l'eau souterraine utilisée comme matériau de référence à matrice. Le projet METREAU a mis en évidence l'intérêt d'une approche métrologique pour la validation des méthodes d'analyse dans le domaine de l'environnement.

Abstract

Benefits of a metrological approach for water analyses

A concrete study, the METREAU Project, has been conducted during the year 2002 to evaluate possible benefits of the implementation of metrology principles in field laboratories. LNE was in charge of the build up of an operational traceability chain in a practical case of the determination of two heavy metals (cadmium and lead) in a groundwater. Pure solutions for calibration have been certified by LNE and used then by 46 labs in a proficiency testing scheme, where laboratories had to analyse a spiked pure water and a Certified Reference Material (groundwater). Results have shown a measurable bias in lead analysis in the groundwater for all the methods used by labs. This project has demonstrated the interest, for the improvement of quality of water analyses, of a metrological approach for method calibration, method validation and estimation of measurement uncertainty.

Introduction

La gestion des ressources en eau est basée sur l'obtention de données physico-chimiques fiables prenant en compte la représentativité du prélèvement et l'incertitude de la mesure. Les résultats observés dans le passé lors de campagnes d'essais d'aptitude ont montré qu'il était nécessaire d'améliorer la qualité et donc la fiabilité des déterminations effectuées par les laboratoires d'analyse. Il apparaît indispensable d'assurer la traçabilité métrologique des mesures, c'est à dire le raccordement au Système International d'unités, et de maîtriser toutes les incertitudes de la chaîne d'analyse, c'est à dire du prélèvement jusqu'à la mesure.

Le projet METREAU, financé dans le cadre de RITEAU (Réseau de recherche et d'Innovation Technologique Eau et technologie de l'environnement) par

le Ministère de la Recherche s'est fixé comme objectif principal de définir une structure métrologique fiable permettant d'améliorer la qualité des déterminations effectuées par les laboratoires d'analyses d'eaux. Ce projet a été mené durant l'année 2002.

Compte tenu du nombre important de paramètres physico-chimiques couramment déterminés ainsi que la variété des matrices, ce projet s'est focalisé sur la détermination de métaux lourds, cadmium et plomb, dans une eau souterraine à des teneurs proches des futures réglementations. La détermination des incertitudes, du prélèvement à l'analyse, devait permettre d'estimer la variabilité naturelle du milieu, ce qui est essentiel dans le cadre de la surveillance des masses d'eau imposée par la Directive sur l'Eau du 23 octobre 2000. L'objectif de ce projet était donc de fournir aux pouvoirs publics un outil reconnu d'aide à la gestion des ressources en eau. Cet exposé présente les résultats du projet METREAU uniquement pour ce qui concerne le volet métrologique.

Ce projet, coordonné par le LNE (Laboratoire National d'Essais), s'est fondé sur la contribution de plusieurs partenaires:

- sur les aspects de prélèvements des échantillons d'eaux: le BRGM (Bureau de Recherche Géologiques et Minières)

- sur les aspects métrologiques et le calcul des incertitudes: le LNE (Laboratoire National d'Essais)

- Une PMI pour la préparation des solutions étalons : Merck Eurolab

- Un laboratoire d'analyse pour la mise en application : le LDAR (Laboratoire Départemental d'Analyses et de Recherche de Périgueux)

- Un organisateur d'essais d'aptitude: le BIPEA (Bureau Interprofessionnel d'Etudes Analytiques).

Le comité de suivi de ce projet était constitué de M. Mermet (Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire des Sciences Analytiques de l'Université de Lyon) et de M. Quevauviller (Cadre Scientifique à la Commission Européenne DG Recherche).

Schéma de la structure métrologique

La structure métrologique mise en place donne un rôle central au Laboratoire National de Métrologie. Utilisant des méthodes primaires, le laboratoire de métrologie certifie les concentrations de solutions étalons et de matériaux de référence à matrice et donc assure la traçabilité de ces étalons au SI. Le laboratoire de métrologie peut aussi fournir la valeur de référence de l'échantillon utilisé lors de l'essai d'aptitude. Une autre mission importante du LNE est d'assister les laboratoires à établir leur budget d'incertitude de mesure.

Pour la validation de leurs méthodes, les laboratoires de terrain participent régulièrement à des campagnes d'essais d'aptitude. Les laboratoires de terrain utilisent pour l'étalonnage de leurs instruments des solutions commerciales qui peuvent présenter des écarts en

concentration importants (plus de 5%) entre la valeur réelle et la valeur annoncée, ce qui introduit un biais systématique dans la mesure.

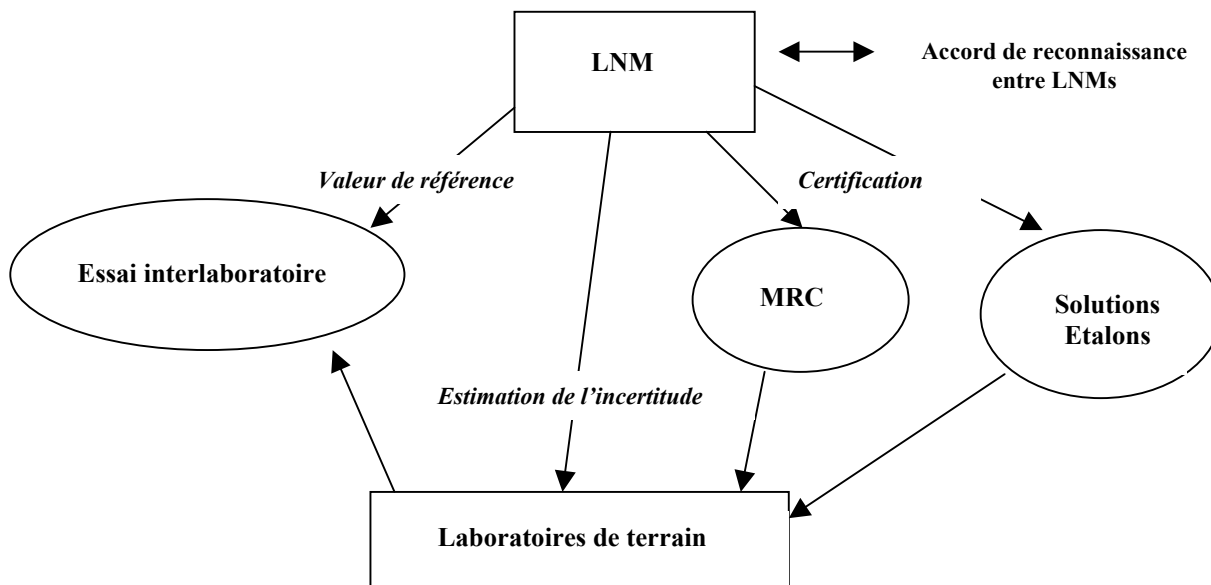


Schéma de la structure métrologique

Une méthode primaire (titrimétrie haute exactitude) a été mise en œuvre pour certifier les solutions étalons de cadmium et de plomb préparées par le producteur de produits chimiques Merck Eurolab. Le LNE a aussi certifié les teneurs en cadmium et plomb du matériau de référence (MRC), l'eau souterraine, choisie et prélevée par le BRGM. Ce MRC peut être considéré comme un matériau de référence primaire puisqu'il est directement traçable aux unités SI par l'intermédiaire de la méthode primaire utilisée, la dilution isotopique.

Ces solutions étalons et le MRC ont été utilisés par les laboratoires d'analyse au cours de l'essai d'aptitude organisé par le BIPEA. Le LNE a fourni, *a posteriori*, une valeur de référence pour le plomb et le cadmium, dans l'eau utilisée pour l'essai d'aptitude. Le LDAR, considéré comme un laboratoire représentatif des laboratoires d'analyse d'eau, a participé à l'essai d'aptitude et un calcul d'incertitude a été réalisé pour les déterminations de ce laboratoire.

Stratégie métrologique

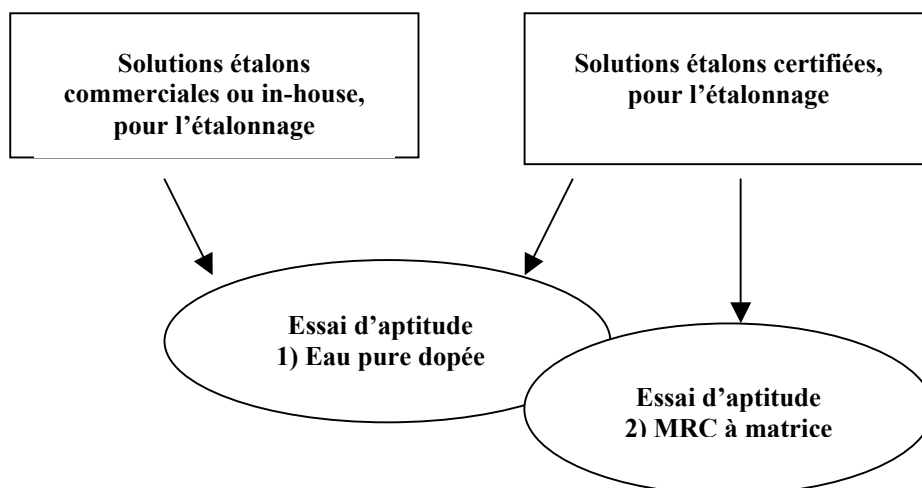
Concernant l'essai d'aptitude il a été décidé d'analyser une eau déminéralisée au lieu d'une eau de consommation, donc à matrice. L'eau utilisée pour l'essai d'aptitude a été dopée en cadmium et en plomb au niveau de 5 et 20 µg/l respectivement. Il a été demandé aux laboratoires d'analyser cette eau en utilisant, d'une part, leurs étalons conventionnels et, d'autre part, les étalons certifiés. Il a été demandé aussi de déterminer les teneurs en plomb et en cadmium du matériau de référence. Pour ces deux analyses (eau et MRC) les laboratoires ont fourni deux valeurs.

L'avantage de ce choix est d'éviter le problème d'une intercomparaison sur une eau de consommation en utilisant un MRC dont la matrice est différente de celle de l'échantillon analysé. Il est connu que, lors de la production de MRC d'eaux souterraines, il est difficile de choisir une matrice représentative d'une eau naturelle moyenne. Dans le cas des eaux, cette adéquation ("matrix match") est un facteur prépondérant pour savoir si un MRC est approprié à l'usage qu'on lui destine ; c'est, en tout cas, un facteur plus important que l'incertitude de la valeur certifiée.

L'utilisation du MRC d'eau souterraine lors d'un essai d'aptitude sur une eau de consommation à matrice différente aurait fait courir le risque d'une démonstration imparfaite de la traçabilité des résultats d'analyse.

En revanche, le choix qui a été fait a permis de se fixer les objectifs suivants :

- Les étalons certifiés de substances étalons cadmium et plomb ont été utilisés pour vérifier la fiabilité des étalonnages (en termes de justesse) réalisés par les laboratoires avec des solutions commerciales ou préparées au laboratoire.
- Le matériau à matrice a été utilisé lors de l'essai d'aptitude pour contrôler la qualité des analyses effectuées en routine par les laboratoires de terrain et donc pour vérifier la justesse des mesures.
- L'effet de matrice (biais de l'analyse) est mis en évidence par l'analyse du MRC sur la base de l'utilisation d'étalons purs et non par l'analyse d'une eau à matrice, selon le schéma suivant. L'échantillon d'eau pure dopée est analysé avec les différents étalons, puis le matériau de référence à matrice (eau souterraine) est analysé par les laboratoires en utilisant les solutions étalons certifiées.



Essais d'aptitude pour évaluer les effets de matrice et pour la validation des méthodes d'analyse

Certification du Matériau de Référence

La méthode primaire mise en œuvre pour la certification de l'eau souterraine est la dilution isotopique couplée à l'ICP-MS. Les déterminations ont été effectuées avec deux systèmes ICP-MS, l'un quadripolaire et l'autre à secteur magnétique. Aucun " effet flacon " n'a été observé pour les essais réalisés au LNE. Le certificat émis par le LNE présente les concentrations obtenues avec une valeur d'incertitude qui prend en compte l'incertitude de mesure de caractérisation et l'incertitude de mesure associée au test d'homogénéité réalisée par le BRGM :

Concentration en Pb : $19,78 \pm 1,04 \mu\text{g/l}$ à 20°C ($k=2$)

Concentration en Cd : $4,62 \pm 0,36 \mu\text{g/l}$ à 20°C ($k=2$)

Préparation et certification des solutions étalons de cadmium et de plomb

Le procédé de Merck EuroLab pour la préparation des solutions consiste à utiliser, comme matières premières, du nitrate de plomb et du nitrate de cadmium à une pureté d'au moins 98%. Ces sels sont dissous dans de l'acide nitrique. Les solutions sont ensuite homogénéisées puis flaconnées (flacons en PEHD).

La méthode primaire utilisée pour la certification de ces solutions est la complexométrie à l'EDTA avec détection photométrique (titrimétrie haute exactitude). L'analyse complémentaire par ICP-MS a montré que les solutions ne contiennent pas d'impuretés à un niveau significatif. Les incertitudes sur les déterminations sont de l'ordre de 0.4% et 0.2% pour le plomb et le cadmium respectivement.

Concentration en Pb : $1,0020 \pm 0,0045 \text{ g/l}$ à 20°C ($k=2$)

Concentration en Cd : $1,0118 \pm 0,0023 \text{ g/l}$ à 20°C ($k=2$)

Organisation de l'essai interlaboratoire par le BIPEA

L'essai interlaboratoire s'est déroulé dans le cadre du circuit d'essais d'aptitude du BIPEA « Eaux-Analyses physicochimiques » selon le guide ISO 43-1 « Essais

d'aptitude des laboratoires par intercomparaison, Partie 1- Développement et mise en œuvre de systèmes d'essais d'aptitude ». Il a été demandé aux laboratoires de déterminer, en double, la quantité de plomb et de cadmium de l'échantillon d'eau déminéralisée, d'une part en utilisant les étalons internes habituels (méthode de travail traditionnelle) et d'autre part en utilisant les étalons Merck/LNE (méthode de travail métrologique). Il a été demandé aussi de déterminer en double les concentrations de Plomb et de Cadmium en utilisant les étalons Merck/LNE sur le matériau de référence certifié LNE.

46 laboratoires (sur les 80 laboratoires inscrits au circuit " Eaux Analyses Physico-chimiques ") ont participé à la campagne d'essai du projet Metreau et 42 ont fourni des résultats complets, la très grande majorité d'entre eux (20) a utilisé la technique d'absorption atomique avec four, quelques laboratoires ont employé l'ICP optique (9) ou l'ICP-MS (5).

Analyse statistique de l'intercomparaison

Eau de l'essai interlaboratoire

La norme NF/ISO 5725-2 (décembre 1994), *Exactitude des résultats des méthodes de mesure*, a été utilisée pour réaliser l'exploitation des résultats. Cette norme a pour objectif d'estimer l'exactitude (justesse et fidélité) d'une méthode, ce qui n'est pas l'objectif du projet; mais elle peut aussi être utilisée pour estimer l'incertitude d'une mesure si on considère les nouveaux textes normatifs ISO/DIS 21748 *Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation*.

L'homogénéité des variances et des moyennes des laboratoires participants a été estimée en utilisant les tests de Cochran et de Grubbs, ceci permet de " filtrer " la population des laboratoires avant de déterminer la moyenne générale, l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité.

| | Cadmium, µg/l avec étalons laboratoires | Cadmium, µg/l avec étalons métrologiques |
|---|--|---|
| Valeur Référence LNE | 5,514 ± 0.075 | |
| Moyenne des laboratoires | 5,38 | 5,41 |
| Ecart-type de répétabilité | 0,21 | 0,12 |
| Ecart-type de reproductibilité | 0,70 | 0,43 |
| Nombre de laboratoires après éliminations | (44-2)= 42 | (45-4)= 41 |

| | Plomb, µg/l avec étalons laboratoires | Plomb, µg/l avec étalons métrologiques |
|---|--|---|
| Valeur Référence. LNE | 21,54 ± 0.48 | |
| Moyenne des laboratoires | 21,05 | 21,50 |
| Ecart-type de répétabilité | 0,76 | 0,71 |
| Ecart-type de reproductibilité | 2,44 | 2,51 |
| Nombre de laboratoires après éliminations | (44-2)= 42 | (45-4)= 41 |

Résultats obtenus lors de l'essai d'aptitude sur l'eau déminéralisée dopée en utilisant les étalons habituels puis les étalons métrologiques

Le nombre de laboratoires considérés comme aberrants d'un point de vue statistique est faible (maximum 4 sur 45), il ne varie pas de manière significative avec l'utilisation des étalons. Cela signifie qu'aucun laboratoire n'utilise en routine des étalons commerciaux (ou préparés au laboratoire) qui présentent un écart de justesse par rapport à la valeur indiquée par le fabricant.

Lorsqu'on considère tous les laboratoires (donc toutes méthodes confondues) la moyenne des laboratoires est très proche de la valeur de référence du LNE, et ceci pour les deux éléments. Après utilisation des étalons, il n'y a pas de variation significative de la valeur moyenne pour le cadmium et le plomb. En revanche, l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité sont sensiblement améliorés dans le cas du cadmium, mais pas dans le cas du plomb.

Analyse du MRC eau souterraine

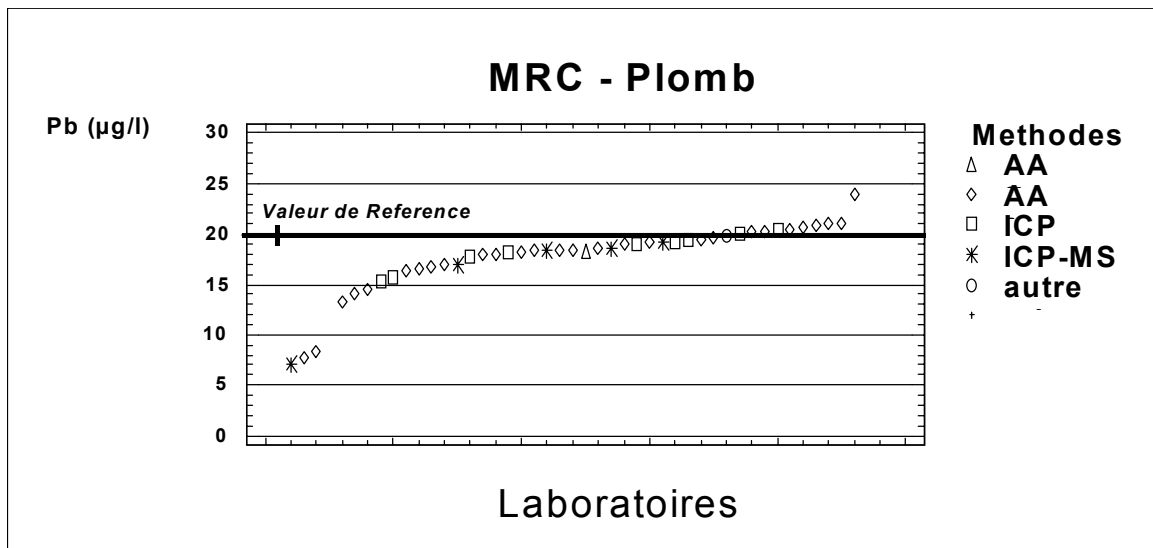
Le matériau de référence certifié a été analysé par les laboratoires en utilisant les étalons de cadmium et de plomb. Dans le cas du plomb, la moyenne des laboratoires

est significativement plus faible (au risque 5%) que la valeur de référence ; cet écart est d'environ 10%, comme indiqué dans le tableau suivant, qui présente l'ensemble des résultats avec élimination de valeurs. Cette différence apparaît clairement sur le graphe de répartition des laboratoires où il est mis en évidence qu'un nombre important de laboratoires a sous-estimé la teneur en plomb. Aucun biais dans l'analyse n'est mis en évidence dans le cas du cadmium : la moyenne des laboratoires correspond exactement à la valeur de référence et la courbe de répartition des laboratoires est parfaitement symétrique.

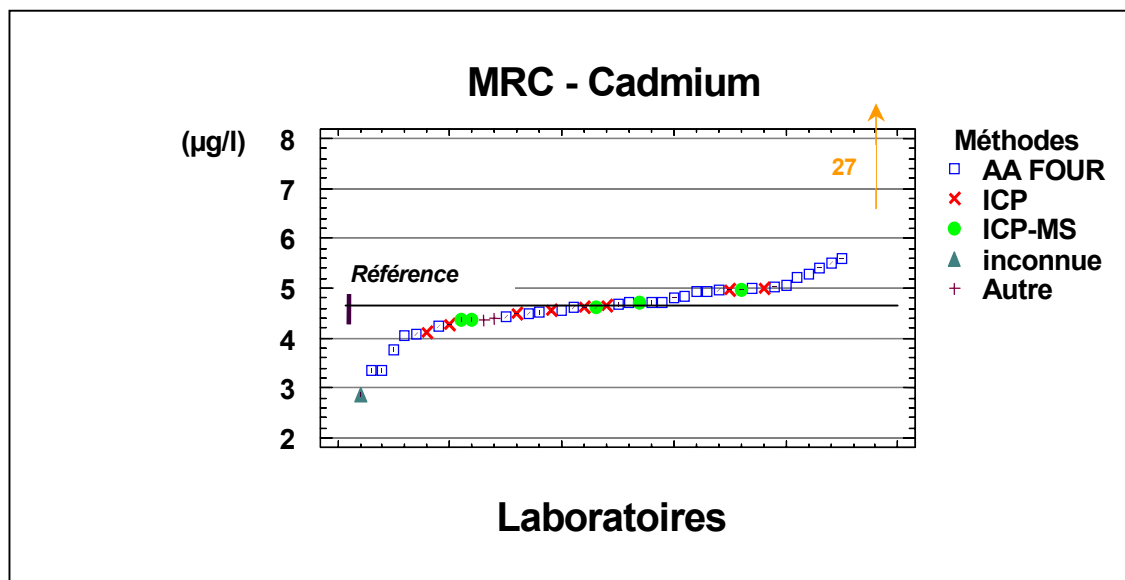
Le tableau suivant présente les valeurs des moyennes et écart-types après avoir estimé l'homogénéité des moyennes et des variances des laboratoires selon la norme ISO 5725. La valeur moyenne obtenue par chacune des méthodes est systématiquement inférieure à la valeur de référence dans le cas du plomb. Pour le cadmium, les valeurs moyennes obtenues par les différentes méthodes ne sont pas significativement différentes de la valeur de référence lorsqu'on élimine une unique valeur, statistiquement aberrante.

| | Cadmium, µg/l | Plomb, µg/l |
|--------------------------------|----------------------|--------------------|
| Valeur Référence. LNE | 4,62 ± 0,36 | 19,8 ± 1,0 |
| Moyenne des laboratoires | 4,60 | 18,38 |
| Ecart-type de répétabilité | 0,14 | 0,71 |
| Ecart-type de reproductibilité | 0,55 | 2,38 |
| Nombre de laboratoires | 44 | 41 |

Résultats de l'analyse du matériau de référence à matrice (eau souterraine) lors de l'essai d'aptitude



Courbe de répartition des résultats des laboratoires pour l'analyse du plomb dans le MRC à matrice



Courbe de répartition des résultats des laboratoires pour l'analyse du cadmium dans le MRC à matrice

Cette sous-estimation dans le dosage du plomb ne semble pas être liée à une méthode d'analyse particulière comme le montre clairement le graphe présentant les valeurs moyennes obtenues par les différentes méthodes.

Des essais complémentaires réalisés en ICP-MS et en absorption atomique en reconstituant des matrices ont montré que cet écart était dû à un effet de matrice et en particulier à la présence de quantités importantes de potassium dans l'eau souterraine (près de 300 mg/l).

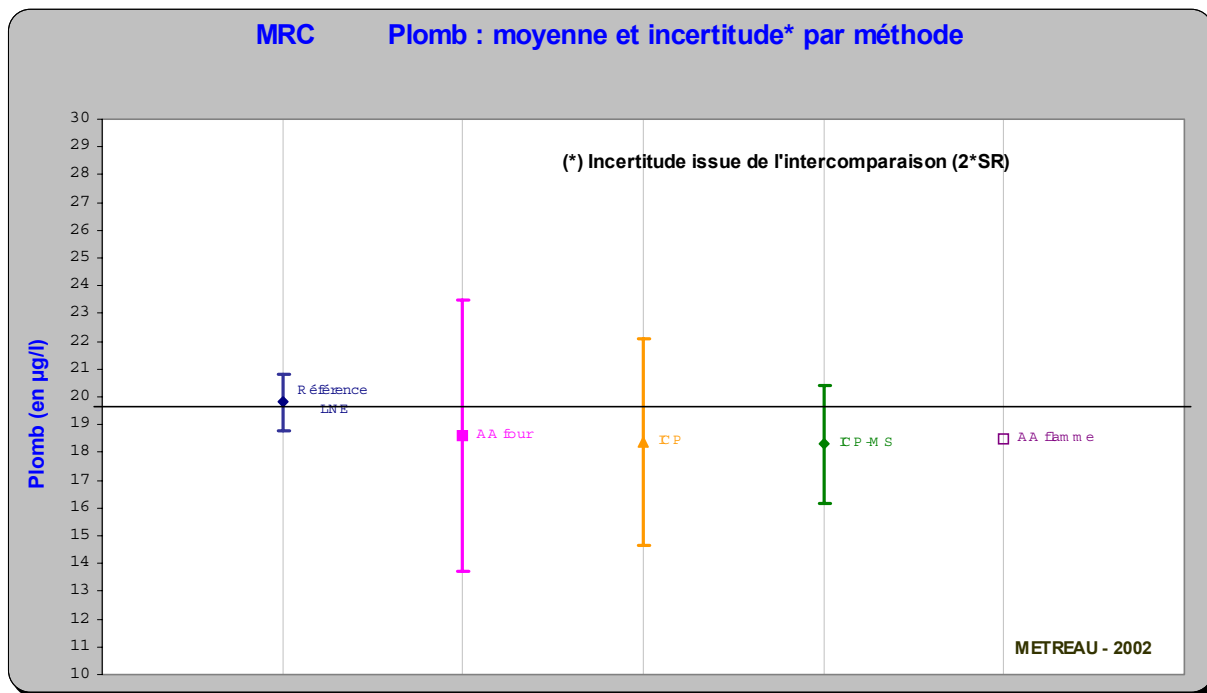
Pour les différentes techniques analytiques, les incertitudes élargies correspondant à l'analyse du plomb sont les suivantes :

ICP-MS : 13%

ICP Optique : 20%

Absorption Atomique four : 26%

Ces résultats montrent qu'une analyse du plomb dans une eau souterraine conduit à un résultat à environ 20% près. Ce niveau d'incertitude sera à prendre en considération lorsque les concentrations limites réglementaires seront graduellement abaissés.



Conclusions sur les bénéfices de la structure métrologique

L'approche stratégique retenue, à travers les résultats de l'essai interlaboratoire, a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les solutions étalons certifiées de cadmium et de plomb, utilisées pour le calibrage des instruments, ont démontré la fiabilité des étalonnages des laboratoires, en terme d'exactitude, pour cet campagne d'essai interlaboratoire. Les solutions commerciales, ou préparées au laboratoire, ne présentaient aucun écart par rapport aux valeurs nominales pour l'ensemble des participants. Ceci démontre qu'il existe, pour les composés chimiques considérés dans ce projet, une grande qualité de préparation des solutions étalons, ainsi qu'un bon contrôle des produits commerciaux au niveau des laboratoires.
- Les résultats obtenus par les laboratoires lors de l'intercomparaison sont peu dispersés autour de la valeur moyenne. Les valeurs moyennes obtenues sont très proches des valeurs de référence. En travaillant de manière métrologique, les écart-types de reproductibilité et de répétabilité sont améliorés, particulièrement dans le cas du cadmium. En revanche, le nombre de laboratoires ayant fourni des résultats très écartés de la valeur moyenne ne diminue pas de manière significative. Il est important de rappeler que ces bons résultats obtenus par les laboratoires concernent l'analyse de métaux lourds très représentatifs des polluants inorganiques actuels et présents à des niveaux proches des futures réglementations européennes.
- Le MRC à matrice a permis de mettre en évidence un écart notable de justesse des mesures (10% d'écart de la moyenne des laboratoires par rapport à la valeur de référence) dans le cas de l'analyse du plomb. Ce MRC apparaît donc comme un outil indispensable pour la validation de méthodes d'analyse.

- Pour le MRC, la valeur certifiée par le Laboratoire National d'Essai a permis de démontrer que, lors d'un essai interlaboratoire, on ne peut pas toujours utiliser, comme valeur de référence, la valeur moyenne ou la valeur médiane des laboratoires. Dans le cas de ce projet, il est nécessaire d'utiliser une méthode primaire insensible aux effets de matrice, qui permet de fournir la valeur " vraie ".

Remerciements

Ce travail est une partie du projet METREAU financé par le Ministère de la Recherche mené dans le cadre du réseau RITEAU. Les partenaires du projets sont vivement remerciés: Anne-Marie Fouillac et Stéphane Roy du BRGM, Marie Lafargue du BIPEA, Didier Lagoutte de Merck Eurolab, Laurent Ley du LDAR et les deux membres du Comité de Suivi: Jean-Michel Mermet et Philippe Quevauviller. Ce projet a été mené à bien grâce au travail collectif des différentes équipes du LNE et en particulier de Michèle Désenfant, Béatrice Lalère, Cédric Rivier et Guillaume Labarraque.