LIMITE DE QUANTIFICATION D'UNE METHODE D'ANALYSE CHIMIQUE D'UN SEDIMENT : PROPOSITIONS POUR L'APPLICATION DE LA NORME NF T90-210

Thème D : Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques

P. MOREAU
Avec la collaboration de
J.P. Ghestem (BRGM), E. Lionard, C. Margoum (IRSTEA)

Septembre 2015

Programme scientifique et technique
Année 2014

Document final

En partenariat avec

Avec le soutien de ONEMA et de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2014

Auteur (s) :

Pauline Moreau
BRGM
p.moreau@brgm.fr
Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
jp.ghestem@brgm.fr
Eva Lionard
IRSTEA
eva.lionard@irstea.fr
Christelle Margoum
IRSTEA
christelle.margoum@irstea.fr

Vérification du document :

Sébastien Bristeau
BRGM
S.bristeau@brgm.fr

Sophie Lardy-Fontan
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

François Lestremau
INERIS
Francois.LESTREMAU@ineris.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub (pierre-francois.staub@onema.fr)

Etablissement BRGM: Jean Philippe GHESTEM (jp.ghestem@brgm.fr)

Référence du document : P MOREAU – Limite de quantification d'une méthode d'analyse chimique d'un sédiment : propositions pour l'application de la norme NF T90-210 - Aquaref 2014 - Rapport BRGM/RP-64603-FR, 24 p

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

Avec le soutien de ONEMA Office national de l'eau et des milieux aquatiques et de Liberté • Égalité • Fraternité République Française MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ÉNERGIE

SOMMAIRE

1. Objectif 7
2. Matrice représentative 9
2.1. CHOIX DE LA MATRICE 9
2.2. CARACTERISATION DE LA MATRICE UTILISEE POUR LA REALISATION DES ESSAIS 10
2.3. DOPAGE 10
2.3.1. Constitution d'une quantité importante de sédiment brut 10
2.3.2. Dopages de la prise d'essai 11
3. Réalisation des essais et critères de validation 13
3.1. ORGANISATION DES ESSAIS 13
3.2. ESTIMATION DES PARAMETRES D'EXACTITUDE A LA LIMITE DE QUANTIFICATION PRESUPPOSEE 13
3.3. INTERPRETATION DES PARAMETRES D'EXACTITUDE POUR LA LIMITE DE QUANTIFICATION PRESUPPOSEE 14
4. Conclusion 17
5. Bibliographie19

Avec le soutien de ONEMA Office national de l'eau et des milieux aquatiques et de Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ÉNERGIE

LIMITE DE QUANTIFICATION D'UNE METHODE D'ANALYSE CHIMIQUE D'UN SEDIMENT : PROPOSITIONS POUR L'APPLICATION DE LA NORME NF T90-210

MOREAU P., GHESTEM J.P., LIONARD E., MARGOUM C

RESUME

Ce rapport a été rédigé par le BRGM et IRSTEA dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2014 et dans le cadre de conventions de partenariat avec l'ONEMA.

Suivant les principes de la norme NF T90-210 [1], ce document propose un protocole pour la vérification d'une limite de quantification d'une méthode d'analyse chimique d'un sédiment naturel. Selon les paramètres à analyser, le sédiment servant de prise d'essai est brut ou préparé. Ce protocole s'appuie sur les principes statistiques des normes NF T90-210 [1] et NF EN ISO 11352 [2] et sur la notion de matrice représentative présentée dans le projet de norme PR FD T90-230 [3]. Ces trois documents sont spécifiques du domaine de la qualité de l'eau et leurs contenus sont adaptés pour le cas de la matrice sédiment.

Il est proposé de demander aux laboratoires réalisant ce protocole de sélectionner et caractériser l'échantillon de sédiment pour les paramètres suivants : carbone organique, granulométrie, teneur en matières sèches, et selon l'impact sur la méthode mise en œuvre, la teneur en Al, Fe, Mn, P, N. L'échantillon utilisé pour l'essai devra répondre aux critères suivants : la teneur en carbone organique est de 1% minimum et la fraction granulométrique inférieure à 63 µm représente au moins 20% de l'échantillon.

Plusieurs méthodes de dopage sont présentées dans ce document. D'une part, il est possible de doper une quantité importante de sédiment, qui subira toutes les étapes de préparation (tamisage, séchage, broyage) puis de diviser en plusieurs prises d'essai. Cette procédure est proche des conditions réelles. D'autre part, il est possible de doper directement la prise d'essai pour analyse. Aucune étape de préparation n'est alors à réaliser après le dopage.
Les essais de validation de la limite de quantification se déroulent à la fois dans des conditions de répétabilité et dans des conditions de fidélité intermédiaire Le traitement des données de validation obtenues est à réaliser selon les lignes directrices de la norme NF T90-210 [1].

Mots clés (thématique et géographique) : sédiment, limite de quantification, analyse chimique, caractérisation des performances

Avec le soutien de ONEMA Office national de l'eau et des milieux aquatiques et de Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ÉNERGIE

LIMIT OF QUANTIFICATION OF CHEMICAL ANALYSIS METHOD OF SEDIMENT : PROPOSITIONS FOR THE APPLICATION OF NT T90-210 STANDARD

MOREAU P., GHESTEM J.P., LIONARD E., MARGOUM C

ABSTRACTS

This report was prepared by BRGM and IRSTEA for the program AQUAREF and the partnership between ONEMA and BRGM AND IRSTEA.

The aim of this work is to develop a protocol to determine the quantitation limit of a chemical analysis method while analyzing natural sediment. Depending of the targeted parameters, the sample for analysis may be raw or prepared. The protocol described in this document is based upon the statistical principles presented in norms NF T90-210 and NF EN ISO 11352. It also uses the notion of 'representative matrix' as described in PR FD T90-230.

Laboratories working with this protocol are asked to select and characterize the sediment sample that will be used, at least for the following parameters: organic carbon, granulometry, dry matter. Depending of the method, some further characterization could be done such as Al, Fe, Mn, P, N content. The sample used for the study must meet the following criteria:

Organic carbon content must be at least 1%

The <63µm granulometric fraction must represent at least 20% of the total sample

Several spiking methods are described in this document. On the one hand, it can be decided to spike a significant sample that will undergo all preparation steps (drying, sieving, grinding). The prepared sample must then be divided into several analytical samples. This procedure is close to real conditions. On the other hands, spiking directly the analytical sample is also an alternative. No preparation step has to be performed after spiking.

The trials are realized in repeatability and intermediate precision conditions. The statistical analysis is realized with guidelines of NF T90-210.

Key words (thematic and geographical area) : sediment, quantitation limit, chemical analysis, performance caracterisation

Document public

Limite de quantification d'une méthode d'analyse chimique d'un sédiment : propositions pour l'application de la norme NF T90-210

Rapport final

BRGM/RP-64603-FR
Septembre 2015

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Document public

Limite de quantification d'une méthode d'analyse chimique d'un sédiment : propositions pour l'application de la norme NF T90-210

Rapport final

BRGM/RP-64603-FR
Septembre 2015

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2014

P. MOREAU
Avec la collaboration de
J.P. Ghestem (BRGM), E. Lionard, C. Margoum (IRSTEA)

Vérificateur :	**Approbateur :**
Nom : S. BRISTEAU	Nom : H. GABORIAU
Fonction : Ingénieur	Fonction : Directeur
Date : 03/09/2015	Date : 03/09/2015
Signature :	Signature :

Le système de management de la qualité et de l'environnement est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Mots-clés : sédiment, limite de quantification, analyse chimique, caractérisation des performances

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Moreau P., Ghestem J.P., Lionard E., Margoum C (2015) – Limite de quantification d'une méthode d'analyse chimique d'un sédiment : propositions pour l'application de la norme NF T90-210. Rapport BRGM/RP-64603-FR, 24 p

© BRGM, 2015, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Ce rapport a été rédigé par le BRGM et IRSTEA dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2014 et dans le cadre de conventions de partenariat avec l'ONEMA.

Suivant les principes de la norme NF T90-210 [1], ce document propose un protocole pour la vérification d'une limite de quantification d'une méthode d'analyse chimique d'un sédiment naturel. Selon les paramètres à analyser, le sédiment servant de prise d'essai est brut ou préparé. Ce protocole s'appuie sur les principes statistiques des normes NF T90-210 [1] et NF EN ISO 11352 [2] et sur la notion de matrice représentative présentée dans le projet de norme PR FD T90-230 [3]. Ces trois documents sont spécifiques du domaine de la qualité de l'eau et leurs contenus sont adaptés pour le cas de la matrice sédiment.

Il est proposé de demander aux laboratoires réalisant ce protocole de sélectionner et caractériser l'échantillon de sédiment pour les paramètres suivants : carbone organique, granulométrie, teneur en matières sèches, et selon l'impact sur la méthode mise en œuvre, la teneur en Al, Fe, Mn, P, N. L'échantillon utilisé pour l'essai devra répondre aux critères suivants : la teneur en carbone organique est de 1% minimum et la fraction granulométrique inférieure à 63 µm représente au moins 20% de l'échantillon.

Plusieurs méthodes de dopage sont présentées dans ce document. D'une part, il est possible de doper une quantité importante de sédiment, qui subira toutes les étapes de préparation (tamisage, séchage, broyage) puis de diviser en plusieurs prises d'essai. Cette procédure est proche des conditions réelles. D'autre part, il est possible de doper directement la prise d'essai pour analyse. Aucune étape de préparation n'est alors à réaliser après le dopage.

Les essais de validation de la limite de quantification se déroulent à la fois dans des conditions de répétabilité et dans des conditions de fidélité intermédiaire Le traitement des données de validation obtenues est à réaliser selon les lignes directrices de la norme NF T90-210 [1].

Sommaire

1. Objectif 7

2. Matrice représentative 9

2.1. CHOIX DE LA MATRICE 9

2.2. CARACTERISATION DE LA MATRICE UTILISEE POUR LA REALISATION DES ESSAIS 10

2.3. DOPAGE 10

2.3.1. Constitution d'une quantité importante de sédiment brut 10

2.3.2. Dopages de la prise d'essai 11

3. Réalisation des essais et critères de validation 13

3.1. ORGANISATION DES ESSAIS 13

3.2. ESTIMATION DES PARAMETRES D'EXACTITUDE A LA LIMITE DE QUANTIFICATION PRESUPPOSEE 13

3.3. INTERPRETATION DES PARAMETRES D'EXACTITUDE POUR LA LIMITE DE QUANTIFICATION PRESUPPOSEE 14

4. Conclusion 17

5. Bibliographie 19

Liste des tableaux

Tableau 1 : Organisation des essais 13

1. Objectif

Ce document a pour objectif de proposer une méthodologie de vérification de la limite de quantification d'une méthode d'analyse chimique d'un sédiment. Cette méthodologie est basée sur l'adaptation à la matrice sédiment de principes et de notions présentées dans des normes spécifiques du domaine de la qualité de l'eau. C'est-à-dire que la méthodologie proposée met en œuvre les principes statistiques des normes NF T90-210 [1] et NF EN ISO 11352 [2], et précise, dans le cas d'un sédiment, la définition de matrice représentative, à l'image de ce qui est présenté dans le projet de norme PR FD T90-230 [3].

Le protocole proposé est basé sur la vérification, dans des conditions expérimentales bien définies, des capacités de la méthode analytique à quantifier un niveau de concentration choisi par l'analyste. Dans le cas où les conditions sont vérifiées, l'analyste pourra utiliser ce niveau de concentration comme limite de quantification de sa méthode.

Les conditions expérimentales impliquent la réalisation d'essais en conditions de fidélité intermédiaire sur une ou plusieurs matrices représentatives du domaine d'application de la méthode.

2. Matrice représentative

2.1. CHOIX DE LA MATRICE

Pour la plupart des méthodes d'analyses physico-chimiques, la composition de la matrice influe sur les caractéristiques de performances de la méthode et notamment sur la limite de quantification. Sauf exception à justifier, les essais seront donc réalisés à partir d'échantillons de sédiments représentatifs et non sur des matrices de type sable de fontainebleau ou d'Ottawa, silice, ou solutions étalons.

La norme NF T90-210 [1] exige de réaliser un plan d'expérience basé sur un minimum de 5 séries d'essais réalisées dans des conditions de fidélité intermédiaire. Comme cela est proposé dans la norme NF T90-210, le plan d'essais proposé dans le cadre de ce document pourra être mené sur un échantillon représentatif du domaine d'application de la méthode. Cette souplesse sur le choix de la matrice est due à la diversité des échantillons de sédiments et à la difficulté de disposer de sédiments exempts de certaines des substances recherchées. Dans le cas où l'analyste disposerait de plusieurs échantillons représentatifs du domaine d'application, il est possible d'adapter le plan d'essais pour utiliser plusieurs échantillons de sédiments.

L'analyste est responsable du choix de l'échantillon qui servira à la réalisation des essais et qui permettra de définir la limite de quantification. Le choix de l'échantillon devra être cohérent avec le domaine d'application de la méthode. Par exemple, certains échantillons issus de contextes particuliers, ou des matrices particulièrement complexes peuvent présenter de fortes concentrations en certains éléments (constitutifs de la matrice ou contaminants), et/ou un risque avéré d'interférences; et ne seront pas couverts par la présente méthode. Ils devront être traités dans une filière spécifique, avec une détermination de la limite de quantification pour ces cas particuliers.

Pour la détermination de la limite de quantification d'une méthode d'analyse chimique d'un sédiment, la matrice utilisée doit répondre aux exigences suivantes :

- Matrice exempte de l'analyte étudié
- Teneur en carbone organique total : 1% minimum
- Fraction < 63 µm : 20% minimum
- Caractérisation avec, à minima, les analyses cités en 2.2

Ces paramètres permettent de caractériser de façon globale une matrice sédiment. Les valeurs données ci-dessus pour la teneur en carbone organique total et pour la fraction inférieure à 63 µm ont été établies par exploitation des caractérisations de sédiment qui ont été réalisées au cours de l'étude prospective qui a eu lieu entre mai et décembre 2012. Ces teneurs sont celles fréquemment retrouvées dans les sédiments naturels et au cours de la campagne prospective réalisée en 2012.

Selon les quantités de sédiments disponibles, il est également possible de procéder à un mélange de plusieurs échantillons pouvant provenir de sites différents, dans la mesure où le mélange réalisé respecte les exigences portant sur la teneur en COT et en fraction < 63 µm énoncées ci-dessus.

Des matériaux de référence (certifiés) MR(C) peuvent être utilisés, y compris des échantillons provenant d'essais inter laboratoires, pour autant que les niveaux de concentrations de l'analyte soient adaptés à la limite de quantification ciblée.

Selon la diversité des échantillons reçus par le laboratoire en routine, ce dernier peut également mener les essais décrits dans ce document sur plusieurs matrices afin de couvrir au maximum son domaine d'application.

2.2. CARACTERISATION DE LA MATRICE UTILISEE POUR LA REALISATION DES ESSAIS

Le « Guide pour l'élaboration des spécifications techniques pour la surveillance des milieux aquatiques - opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (cours d'eau et plan d'eau)» [4] présente les caractérisations à réaliser sur les sédiments. En conséquence, les échantillons de sédiment utilisés pour les essais doivent être caractérisés au minimum sur les paramètres suivants, selon les dispositions citées dans le guide [4]:

- La teneur en carbone organique
- La granulométrie
- La teneur en matière sèche (poids sec à 105°C)
- Selon l'impact sur la méthode mise en œuvre, la teneur en Al, Fe, Mn, P, N

Ces informations devront figurer dans le dossier de validation de la méthode.

2.3. DOPAGE

Dans ce rapport, un sédiment est dit « brut » lorsqu'il est humide et qu'il n'a pas subi d'étape de préparation (tamisage, séchage, broyage). Un sédiment « préparé » est un échantillon qui aura subi au moins une des étapes de préparation parmi tamisage, séchage, broyage.

Pour le dopage de la matrice, le laboratoire a à sa disposition plusieurs options et il pourra choisir la solution qui lui apparait la plus appropriée. D'une part, le dopage peut être réalisé sur une matrice préparée ou brute ; d'autre part, il peut être envisagé de doper une grande quantité d'échantillon puis de diviser en plusieurs prises d'essai ou bien de doper directement la prise d'essai.

2.3.1. Constitution d'une quantité importante de sédiment brut

Le rapport Aquaref « Analyse de polluants organiques dans les sédiments : procédures de dopage pour la validation des méthodes » [5] présente les différentes techniques de dopage décrites dans la littérature. L'objectif de toutes les méthodes présentées est de préparer une quantité importante d'échantillon humide dopé.

Ce rapport établit qu'il n'y a pas de méthode de référence pour réaliser un dopage de sédiment pour l'analyse de micropolluants dans les sédiments. Parmi les méthodes décrites dans [5], la méthode mise en œuvre par le laboratoire pour la validation de la limite de quantification reste au choix de l'analyste, selon les contraintes de l'analyse à réaliser. Il est à noter qu'une attention particulière doit être apportée à l'homogénéité et à la stabilité du matériau produit puisqu'il servira pour réaliser plusieurs prises d'essais. De plus, un temps d'équilibre est nécessaire entre le dopage et le début du protocole de préparation/analyse.

Une fois le dopage terminé, les étapes suivantes sont réalisées, suivant le mode opératoire du laboratoire : préparation (tamisage, séchage, broyage), extraction et analyse.

La constitution d'une quantité importante d'échantillon brut, qui subira l'intégralité des étapes de préparation (tamisage, séchage, broyage), d'extraction et d'analyse, présente l'avantage d'être plus représentative des conditions réelles. Cela permet également de mettre en évidence les impacts de ces étapes de préparation. En revanche, il peut s'avérer difficile d'obtenir un échantillon homogène. De plus, après les étapes de préparation, et les pertes ou dégradations qu'elles peuvent engendrer, il est difficile de connaitre avec exactitude la valeur de référence du dopage.

Remarque : pour la vérification de l'homogénéité de l'échantillon préparé, on pourra utiliser l'annexe B de la norme NF ISO 13528 [6].

2.3.2. Dopages de la prise d'essai

Dans cette partie, sont détaillées des méthodes pour lesquelles le dopage est réalisé directement sur la prise d'essai avant analyse et non sur un échantillon de taille plus importante pour lequel il serait ensuite nécessaire de vérifier l'homogénéité. Les dopages se feront en fonction des paramètres, soit par ajout d'une solution de solvant soit par ajout d'une solution aqueuse. Aucune étape de préparation (tamisage, séchage, broyage) n'est à réaliser après le dopage.

Une fois le dopage terminé, l'échantillon suit le processus analytique (extraction puis analyse) utilisé en routine par le laboratoire, ou décrit par une norme. Le laboratoire doit donc obtenir avant analyse un échantillon conforme à son mode opératoire.

Dopages de sédiment brut dans le cadre d'analyses de composés volatils

Pour les analyses à réaliser sur sédiment brut, le dopage est à réaliser sur la prise d'essai non préparée. De plus en raison de la volatilité des composés, l'extraction doit démarrer immédiatement après dopage. Les exigences pour la réalisation des dopages pour les analyses de composés organiques volatils à réaliser sur sédiment brut sont données ci-dessous.

- Un rapport de 5 g de sédiment brut pour 0.5 à 1 mL de solution de dopage ajouté lors de l'opération de dopage. L'opérateur veille à répartir le liquide au maximum sur l'ensemble de l'échantillon pour l'essai.
- Réaliser une homogénéisation manuelle par agitation du flacon fermé après dopage
- Les étapes d'extraction et analyse commencent immédiatement après l'homogénéisation.

Dans le cas des composés organiques volatils, l'analyse est à réaliser suivant la norme NF EN ISO 22155. Un volume connu de méthanol (25 mL par exemple) est ajouté au sédiment brut (25g par exemple) dans un flacon en verre disposant d'un bouchon revêtu de PTFE. Une phase méthanolique est présente au-dessus du sédiment. Le dopage est réalisé par ajout d'une solution mère dans la phase méthanolique. Après homogénéisation, l'extraction commence immédiatement.

Analyses à réaliser sur sédiment préparé, hors paramètres constitutifs de la matrice

Les exigences pour la réalisation d'un dopage sur la prise d'essai pour analyse sur échantillon préparé sont décrites ci-dessous.

- Un rapport de 5 g de sédiment sec pour 0,5 à 1 mL de solution de dopage. L'opérateur veille à répartir le liquide au maximum sur l'ensemble de l'échantillon d'essai. Il est à noter que plus le volume de solution ajouté à l'échantillon est important, meilleure sera la répartition des contaminants dans l'échantillon.On préfèrera donc un ajout de 1mL plutôt que 0,5 mL.
- Réaliser une homogénéisation manuelle après dopage par agitation douce du flacon.
- Laisser un temps d'équilibration suffisant après le dopage pour éliminer le liquide ajouté par le dopage. Une durée d'environ 16h semble un bon compromis et correspond à une nuit.
- L'analyse commence après l'étape d'équilibration, conformément au mode opératoire du laboratoire. Si nécessaire, le liquide ajouté est évaporé. Pour s'assurer que le solvant de dopage est évaporé, l'analyste pourra noter la masse de sédiment déposé dans son flacon avant dopage et la comparer à la masse présente dans le flacon après l'étape d'équilibration.

Analyses à réaliser sur sédiments préparés, éléments minéraux constitutifs de la matrice et contaminants présents dans les sédiments

Dans certains cas, il est très délicat voire impossible d'identifier un échantillon de sédiment exempt de certains paramètres. C'est le cas par exemple des éléments minéraux constitutifs de la matrice (par exemple Si, Fe, Al, Ca, Mg, Mn), mais également de certains contaminants organiques dits ubiquistes.

Pour ces analytes, il est possible de travailler avec des sables (ex : sable de Fontainebleau ou d'Ottawa) pour les composés organiques ou par dopage de la solution de minéralisation pour les métaux.

Dans le cas où cette méthode serait utilisée, il faudra veiller à réaliser une étude d'interférences détaillée. Il faudra en particulier prendre en compte les interférents qui pourraient être présents dans un échantillon réel, et qui ne le sont pas dans l'essai mené avec un sable ou par dopage de la solution de minéralisation. Il s'agit, par exemple dans le cas des métaux, d'étudier l'impact des autres éléments métalliques sur l'élément dosé, en termes d'interférence.

3. Réalisation des essais et critères de validation

3.1. ORGANISATION DES ESSAIS

Les essais sont réalisés sur un (des) échantillon(s) représentatif(s) choisi(s) par l'analyste. Ces échantillons doivent subir l'intégralité du protocole analytique à caractériser. C'est-à-dire, selon le mode de dopage choisi, les étapes de préparation et d'analyse dans le cas de la constitution d'une quantité importante de sédiment brut (voir 2.3.1) ou seulement l'étape d'analyse dans le cas du dopage de la prise d'essai (voir 2.3.2).

Les essais se déroulent à la fois dans des conditions de répétabilité et dans des conditions de fidélité intermédiaire. Quel que soit le paramètre analysé, les essais doivent être réalisés avec un minimum de

- r ≥ 2 répétitions par jour
- n ≥ 6 séries d'analyses en conditions de fidélité intermédiaire. Les sédiments employés dans ces 6 séries d'analyse peuvent être différents.

Afin d'éviter des biais liés à des phénomènes d'instabilité des échantillons dopés sur la durée des essais, les dopages sont à réaliser le jour ou la veille de l'essai, selon les paramètres considérés. Cependant, l'attention est attirée sur le fait que la reproductibilité du dopage réalisé est un facteur très important pour le protocole expérimental. Une mauvaise reproductibilité de ce dopage apporterait un biais non maitrisé et aléatoire sur la série.

Note : la réalisation de 6 séries permet de se rapprocher de certaines exigences de la norme NF ISO 11352 [2] qui fournit des méthodologies pour l'estimation des incertitudes de mesure avec des données de validation. Certains des résultats du présent document pourraient alors être exploités dans le cadre de la norme NF ISO 11352 [2] pour estimer l'incertitude au niveau de la limite de quantification de la méthode.

Série	**Répétitions**			**Moyenne**	**Variance**
	1	**j**	**r**		
1	z_{11}	z_{1j}	z_{1r}	$\overline{z_1}$	s_1^2
i	z_{i1}	z_{ij}	z_{ir}	$\overline{z_i}$	s_i^2
n	z_{n1}	z_{nj}	z_{nr}	$\overline{z_n}$	s_n^2

Tableau 1 : Organisation des essais

3.2. ESTIMATION DES PARAMETRES D'EXACTITUDE A LA LIMITE DE QUANTIFICATION PRESUPPOSEE

Les calculs sont conduits selon les principes de la norme NF ISO 5725-2 [7].

L'écart-type de fidélité intermédiaire s_{FI} est donné par:

$$s_{FI} = \sqrt{s_B^2 + s_r^2}$$

Avec s_r^2 , la variance de répétabilité:

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} s_i^2}{n}$$

Et s_B^2 la variance interséries

$$s_B^2 = s(\overline{z_i})^2 - \frac{s_r^2}{r} si \quad s(\overline{z_i})^2 - \frac{s_r^2}{r} \geq 0$$

$$s_B^2 = 0 \quad si \quad s(\overline{z_i})^2 - \frac{s_r^2}{r} < 0$$

Avec $s(\overline{z_i})^2$ la variance des n moyennes $\overline{z_i}$

La moyenne des résultats obtenus sur l'échantillon est :

$$\overline{\overline{z}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \overline{z_i}}{n}$$

3.3. INTERPRETATION DES PARAMETRES D'EXACTITUDE POUR LA LIMITE DE QUANTIFICATION PRESUPPOSEE

L'objectif est de vérifier que les performances déterminées à la limite de quantification supposée respectent des critères d'acceptabilité donnés dans le cadre de ce rapport. Afin de valider la limite de quantification testée (LQ), on vérifie les deux inégalités suivantes avec les paramètres calculées en 3.2:

$$\overline{\overline{z}} - 2\times s_{FI} > LQ - 60\ \% \times LQ \quad (1)$$

$$\overline{\overline{z}} + 2\times s_{FI} < LQ + 60\ \% \times LQ \quad (2)$$

Si au moins une des deux inégalités n'est pas vérifiée alors la limite de quantification n'est pas vérifiée.

Ces deux inégalités ont pour objectif d'assurer qu'une proportion faible (environ 5-10%) de futurs résultats obtenus par la méthode sur un échantillon de teneur égale à LQ sera éloignée de plus de 60% de cette teneur. Pour obtenir plus d'informations sur :

- le facteur multiplicatif de s_{FI} dans les équations (1) et (2) à utiliser pour obtenir une proportion donnée de résultats hors acceptation

- ou la proportion des résultats hors acceptation étant donné le facteur 2 choisi dans les équations (1) et (2),

on pourra se reporter à la norme V03-110 [8].

La valeur de 60 % a été définie par convention dans ce document mais des exigences réglementaires peuvent imposer d'autres limites.

4. Conclusion

Ce document propose une méthodologie pour l'application de la norme NT T90-210 à la vérification de la limite de quantification dans des sédiments. Il précise les caractéristiques du sédiment à employer pour ces essais, ainsi que les aspects pratiques de réalisation du dopage.

Le traitement des données et les critères de validation dans le cadre de ces essais sont en partie repris des normes NF T90-210 et NF EN ISO 11352.

Une réflexion similaire est actuellement en cours sur la détermination de la LQ dans les sols.

5. Bibliographie

[1] NF T90-210 - Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire - mai 2009 - AFNOR, 2009.

[2] NF ISO 11352 - Qualité de l'eau - Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité - 2 février 2013 - AFNOR, 2013.

[3] PR FD T90-230 -Qualité de l'eau - caractérisation des méthodes d'analyses - Guide pour la sélection d'une matrice représentative d'un domaine d'application., 0000.

[4] E. Lionard, S. Schiavone, and M. Coquery, Guide pour l'élaboration des spécifications techniques pour la surveillance des milieux aquatiques - opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (cours d'eau et plan d'eau) - rapport AQUAREF, 2013.

[5] L. Amalric, Analyse de polluants organiques dans les sédiments : procédures de dopage pour la validation des méthodes - rapport AQUAREF, 2011.

[6] NF ISO 13528 - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires - AFNOR (déc 2005), 2005.

[7] NF ISO 5725-2 - Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée - Décembre 1994, 1994.

[8] NF V03-110 : Analyse des produits agricoles et alimentaires - Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude - mai 2010 - AFNOR, 2010.

Centre scientifique et technique
Direction des laboratoires
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr