



## VICISSITUDES DANS LE LABO

---

Marjanne van den Berg-Dansen

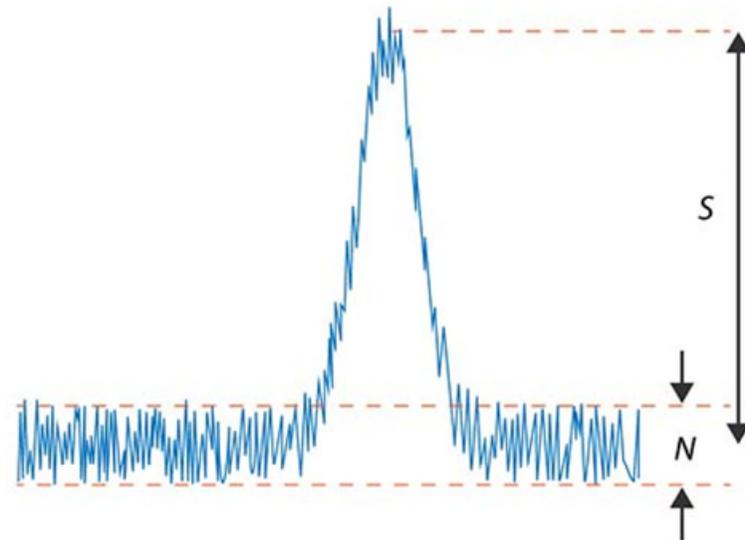
14 Novembre 2019



## CONTENU:

- **Je vous présente.....**
- **LOD et LOQ**
- **Incertitude de mesure**
- **Validation des méthodes**
- **Conservation, aparamment un ennui nécessaire ?**

# LOD et LOQ



## LIMITE DE DÉTECTION (LOD)

**Définition (NF T90-210): plus petite quantité ou concentration d'un analyte dans l'échantillon d'essai qui peut être distinguée de manière fiable du zéro**

**LOD définition operationelle: '3 x l'écart type du blanc (n>8, répétabilité)'**

**Dans le labo: le blanc est 'tout sauf l'échantillon'. Souvent un matériau inerte est utilisé, comme du sable calciné .**

**On analyse 10 x un blanc: le LOD égale 3 x l'écart type des blancs**

**En pratique: différents méthodes**

**p.e. DIN 32645: LOD = 3 x écart type du blanc (répétabilité)**

**p.e. DIN 38402-60: LOD = 3 x écart type du blanc (réproductibilité)**

**p.e. ISO 13530: LOD = 3 x écart type du blanc + valeur moyenne blanc**

## LIMITE DE DÉTECTION (LOD)

2s



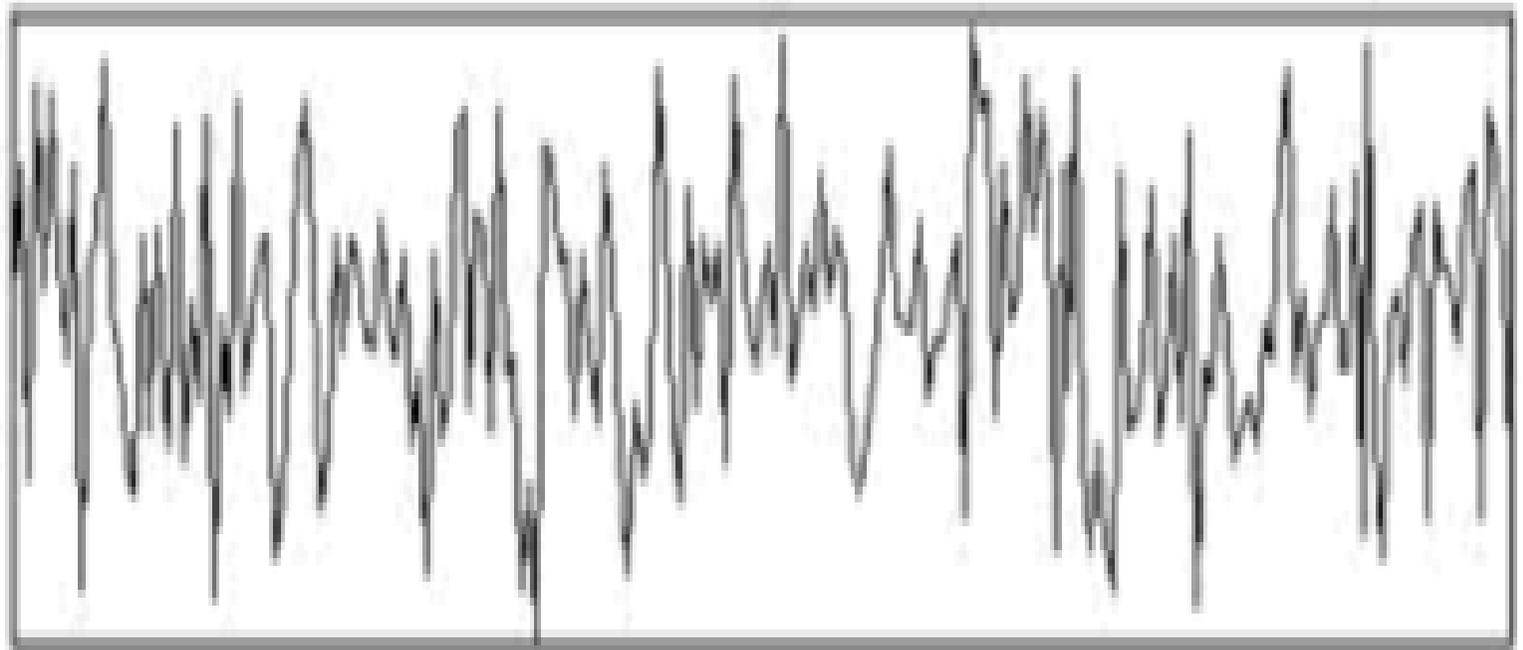
1s



Moyenne



Signal de bruit



**Un signal supérieure à 1s (1 x écart type) donne une probabilité de ca. 68 %  
que le signal origine d'un influence étrange (un analyte)**

**2s: ca. 95 %**

**3s: ca. 99 % → Définition LOD**

## LIMITE DE QUANTIFICATION

**Définition (NF T90-210): la plus petite grandeur d'un analyte dans un échantillon qui peut être déterminée quantitativement avec une exactitude définie**

**En pratique: tant de normes, tant de méthodes**

**En général: LOQ = 3 x LOD déterminée dans une matrice relevant**

**NEN 7777:**

**'aantoonbaarheidsgrens' ("LOD") = 3 x l'écart type (réproductibilité) d'un échantillon dopé à niveau bas, dans la matrice 'la plus difficile'.**

**On *choisit* une limite de rapportage ("LOQ") comme une valeur arrondie  $\geq$  le 'aantoonbaarheidsgrens'**

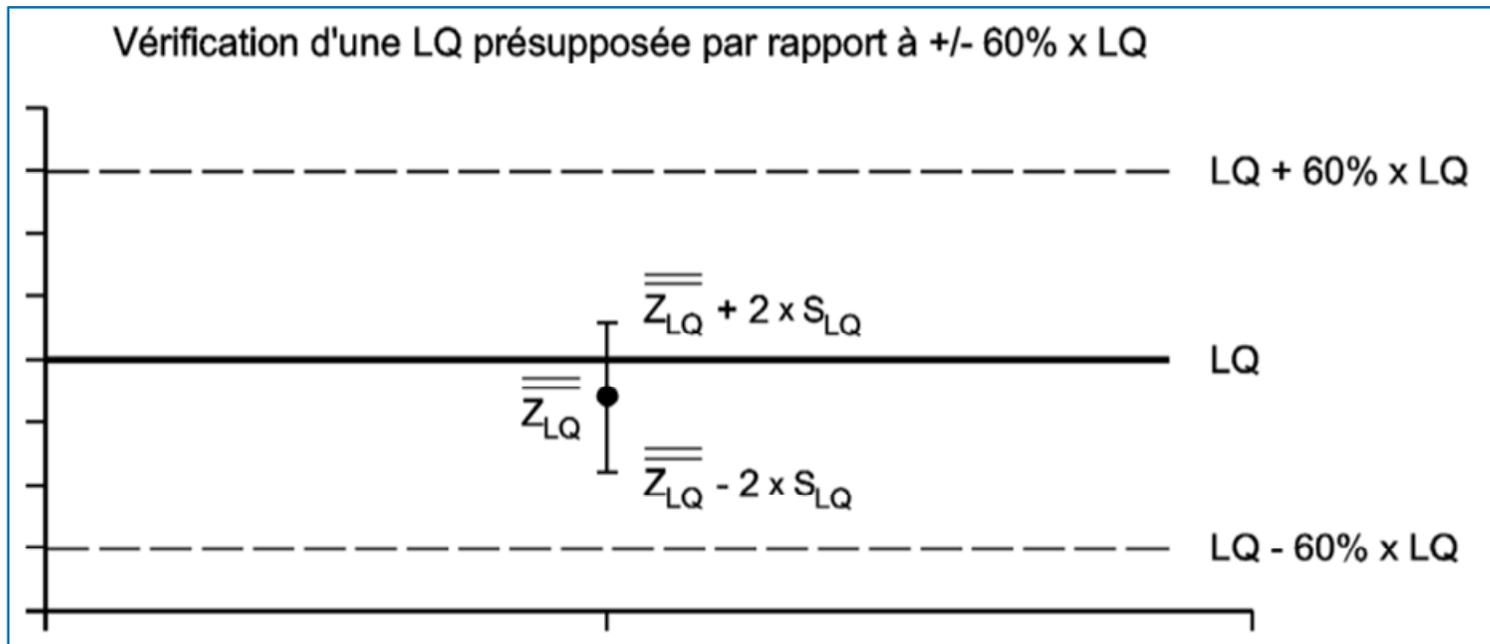
**NF T90-210:**

La faisabilité d'une LOQ présumée est étudiée avec  $\geq 5$  échantillons dopés à niveau de la LOQ

Analyses des échantillons (reproductibilité), chaque analyse répétée  $\geq 2$  fois (répétabilité)

Calculer la moyenne  $Z_{LQ}$  et l'écart type  $S_{LQ}$

La LOQ est vérifiée si  $Z_{LQ} \pm 2 \times S_{LQ}$  se trouve entre  $LOQ \pm 60\%$



Source:  
NF T90-210

**Du point de vue des laboratoires:**

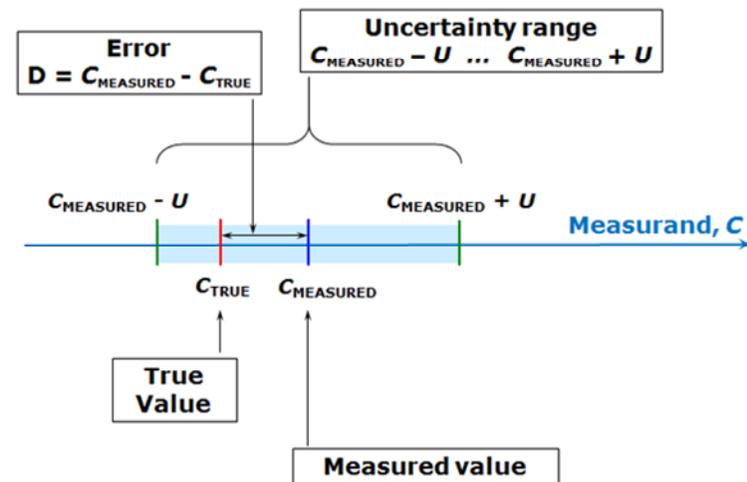
**Les différentes méthodes pour déterminer des LOD, LOQ, donnent des goulots d'étranglement**

**Il faut développer une méthode dans un cadre Européen**

**Heureusement on y travaille dans le cadre EN et ISO**



# INCERTITUDE de MESURE



## INCERTITUDE DE MESURE

**Definition opérationnelle de l'incertitude de mesure (MU):**

**L'incertitude de mesure donne l'intervalle autour du résultat de mesure, pour lequel il est possible d'indiquer, avec une fiabilité de 95%, que la valeur juste se trouve dans cet intervalle.**

**Exemple:**

- **Suppose un résultat 10, suppose la MU 30 %**
- **Alors: on peut indiquer, avec une fiabilité de 95%, que la valeur juste se trouve dans l'intervalle entre 7 - 13**

**Interpretation entendue souvent, mais pas correcte:**

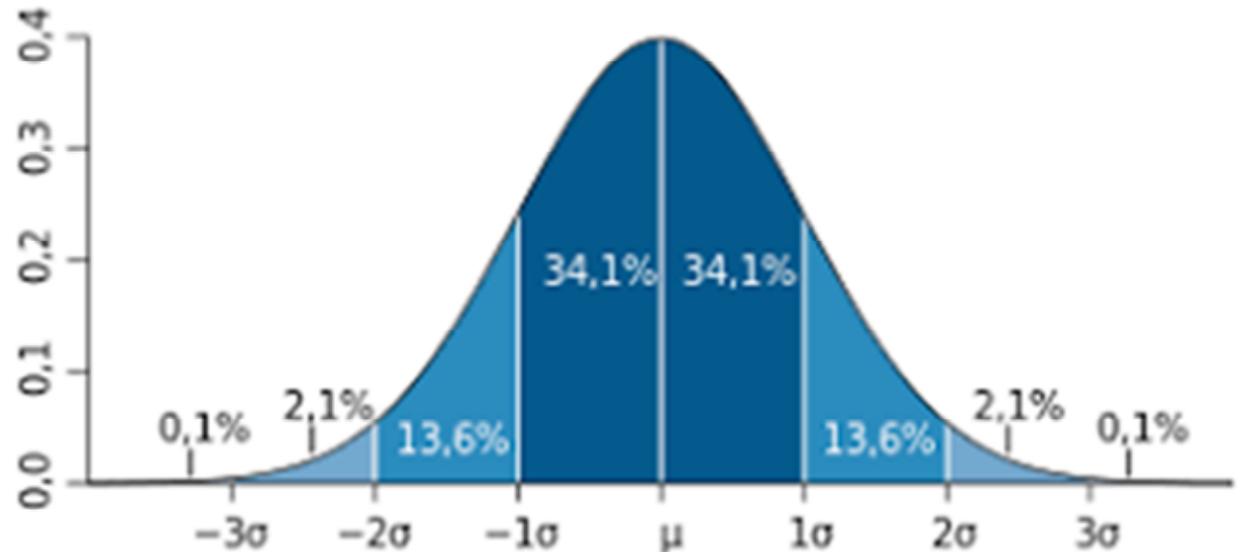
- **“la valeur juste peut être entre 7 et 13”**
- **“le résultat est 10, mais il peut tout aussi bien être 7”**

La MU consiste en une erreur **accidentelle** (l'écart type) et une erreur **systematique** (bias/justesse/rendement)

Calcul:  $MU = 2 \times \sqrt{s^2 + d^2}$

**s**: écart type (%), **d**: bias/justesse (%)

Le facteur 2 correspond à une fiabilité de 95 %



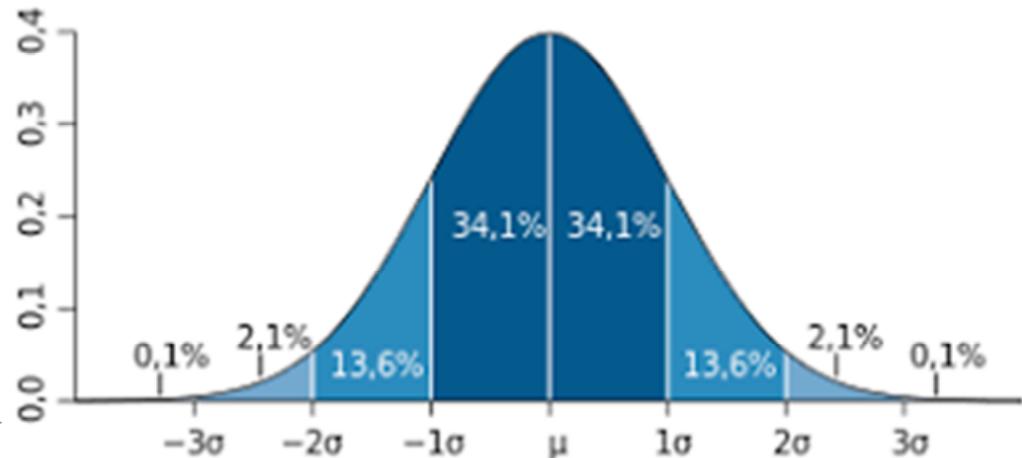
### Exemple:

- suppose l'écart type d'une analyse = **11 %**
- suppose le rendement d'une analyse = 90 % ( alors bias/justesse = **10 %**)

La MU =  $2 \times \sqrt{11^2 + 10^2} = 30 \%$

suppose un résultat de mesure = 10

On peut indiquer, avec une fiabilité de 95%, que la valeur juste se trouve dans l'intervalle entre 7 – 13



## INCERTITUDE DE MESURE

**A remarquer:**

**La MU, donnée par le labo (généralement) concerne uniquement l'analyse: extraction/digestion/.... et mesure**

**La MU, spécifié par un labo ne contient (généralement) pas:**

- **contribution par sub-prélèvement du conteneur !**
- **contribution par transport/stockage de l'échantillon**
- **à ne pas mentionner: prélèvement à location**

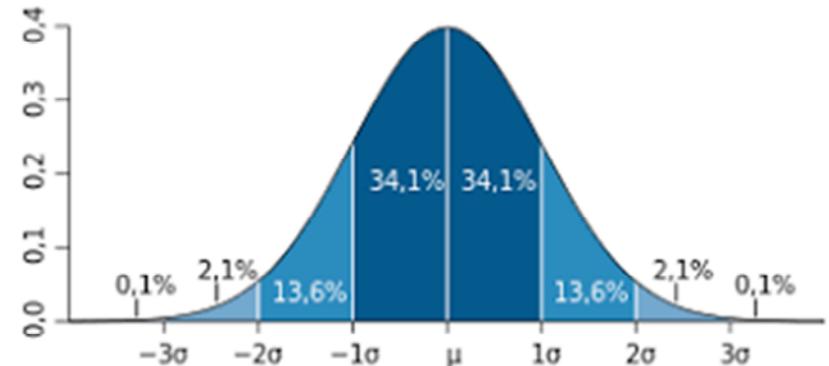
**Le sub-prélèvement du conteneur peut avoir une contribution considérable → pré-traitement avant sub-prélèvement est essentiel**

**La MU sera spécifié sur demande dans le rapport d'analyse ou elle doit être disponible d'une autre manière**

Des MU caractéristiques pour quelques paramètres:

	Sol	Eau
pH	0,5 unités	0,3 unités
EC	10 %	5 %
Métaux	15 – 50 %	10 - 15 %
VOC	15 - 30 %	20 - 30 %
BTEX	10 - 15 %	30 - 35 %
TPH-volatile	40 – 50 %	30 - 35 %
TPH	50 – 55 %	35 - 40 %
HAP	25 – 40 %	35 – 50 %
PCB	50 - 55 %	20 - 40 %
CN (libres)	17%	10%

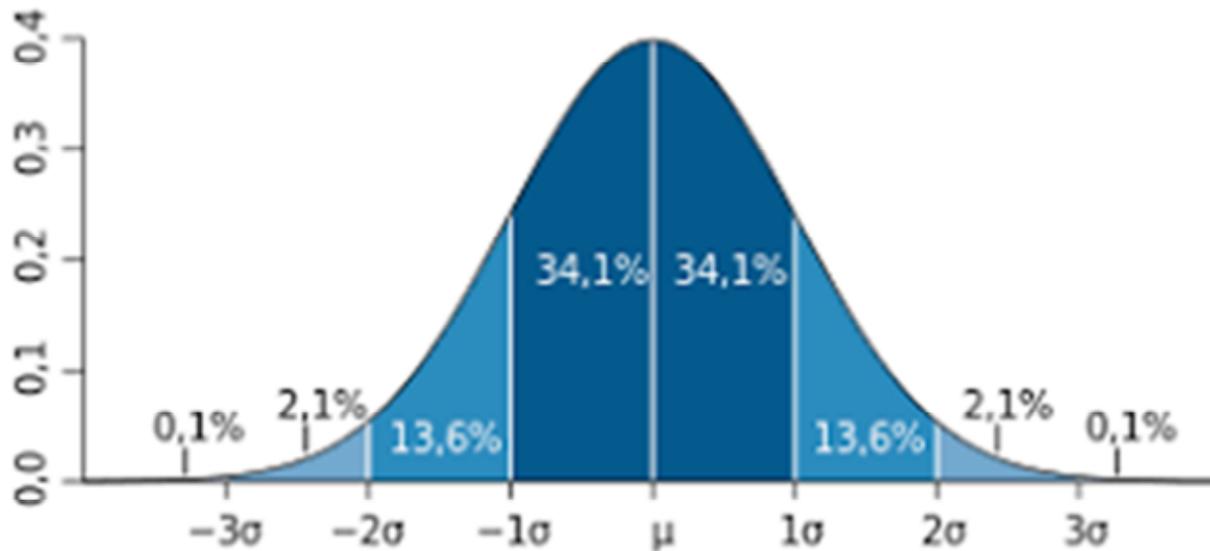
**A noter:**  
uniquement l'analyse  
(extraction/digestion/.... et  
mesure)



## INCERTITUDE DE MESURE

**Un confort: incertitude de mesure:  
ce n'est que de la statistique**

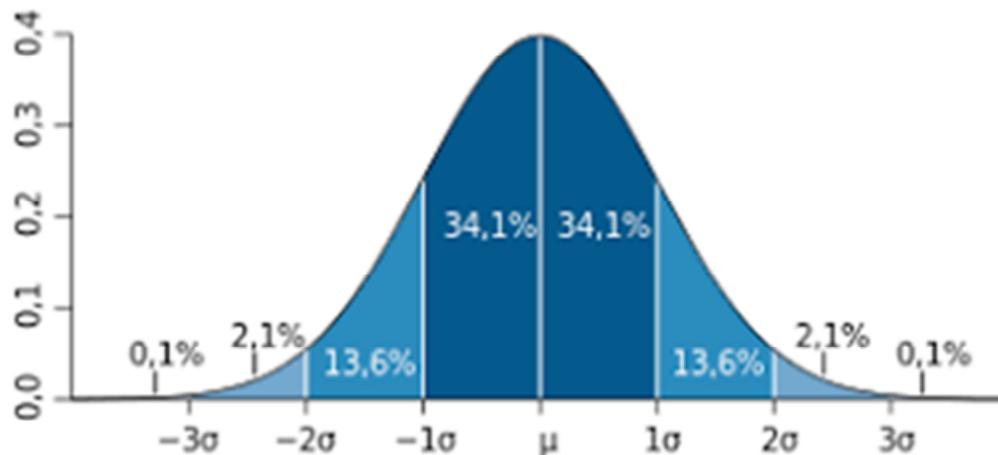
**Avec une analyse répétée, il est le plus  
probable que le résultat sera le même**



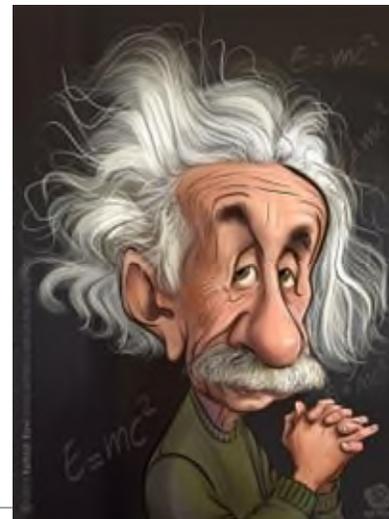
## INCERTITUDE DE MESURE

Un confort: incertitude de mesure:  
ce n'est que de la statistique

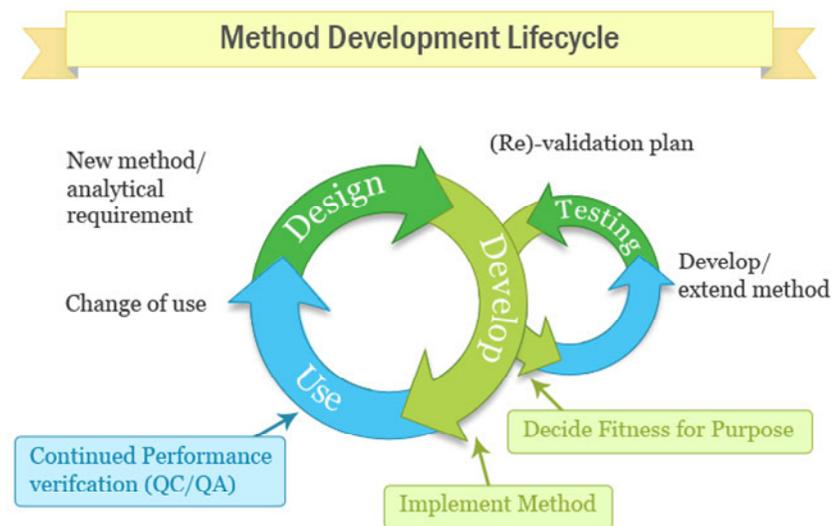
Avec une analyse répétée, il est le plus  
probable que le résultat sera le même



On peut indiquer, avec une  
fiabilité de 100%, que la valeur  
juste se trouve dans l'intervalle  
entre 0 et 1.000.000 mg/kg ms



# Validation des méthodes



**Raison pour la validation d'une nouvelle analyse ou un changement dans une analyse existante:**

- **nouveau paramètre**
- **composants additionnels dans un paramètre**
- **changement nécessaire de la LOQ**

**Origine peut être:**

- **législation (national, Européen, un autre pays):**
- **développements du marché (général ou d'un pays)**
- **demande d'un client**

### Enquête préliminaire:

#### Quel sont les critères du législation/marché/client?

- matrices
- méthode spécifique
- LOQ
- accréditation
- critères pour les caractéristiques de performance

#### Est-ce qu'il y a des normes (NEN, EN, ISO)?

#### Est-ce qu'il y a de la connaissance dans les labos soeur?



### Plan d 'implémentation

- nommer un responsable du projet
- attribuer des responsabilités
- inventarisation des nécessités: espace labo, installations, instruments, outils, verrerie
- obtenir des citations pour les instruments
- recherche optimisation méthode, résolution de problèmes de méthode
- plan de validation



### Plan de validation

- **choix de la matrice pour la validation: matériau de référence, dopage aux échantillons pratiques ou artificielles, autres?**
- **en cas de dopage: les niveaux des concentrations**
- **choix de la méthode de calibration: “externe” ou “interne”**
- **acheter des standards de calibration**
- **plan de travaux IT (LIMS)**
- **choix des échantillons controle qualité**

**Le plan doit être approuvé par le responsable pour éviter des lacunes dans la validation**



### Travaux de validation

- **détermination de la LOQ, écart type et bias/justesse/rendement (à 2 niveaux), blancs**
- **évaluation des résultats de validation**
- **presser IT de vraiment faire les développements nécessaires dans le LIMS**
- **écrire la procédure d'opération de la méthode**
- **faire des journaux de bord pour les instruments**
- **contrôle des développements d'IT (procédure, calculation, rapportage)**



### Travaux de validation (continuée)

- opérationnaliser l'assurance qualité: contrôle 2ième ligne, cartes de contrôle, carte des blancs
- instruction des analystes de l'analyse
- demande de l'accréditation
- organiser la validation périodique
- .....
- et finalement écrire le rapport final, à approuver



# Conservation

apparemment un ennui nécessaire



## CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

**Conservation d'un échantillon est indispensable**

**Conservation sert pour éviter des processus qui changent l'échantillon après prélèvement, pendant le transport et l'attente dans le labo:**

- **par activité microbologique: consommation des composants, production des autres composants, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N, P, ...**
- **par précipitation (métaux dissous, surtout le fer !)**
- **adsorption à la paroi de la bouteille (métaux dissous, HAP !)**
- **adsorption aux sédiments dans l'échantillon**
- **dissolution de composants des sédiments dans l'échantillon**
- **absorption de gaz de l'environnement (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ...)**
- **évaporation de gaz à l'environnement: (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, ...)**

## CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

Des différentes méthodes de conservation:

- **filtration si nécessaire (métaux !)**
- **remplir la bouteille (sauf pour des analyses spécifiques)**
- **addition d'un réactif à l'échantillon**
- **masquer ou éliminer les composants pouvant réagir avec les analytes**
- **immobiliser les analytes**
- **stocker à froid et à l'abri de la lumière**

- Des méthodes de conservation pour l'eau sont données dans l'EN-ISO 5667-3

## Water quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples (ISO 5667-3:2018)

Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3:  
Conservation et manipulation des échantillons d'eau  
(ISO 5667-3:2018)

Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 3:  
Konservierung und Handhabung von Wasserproben  
(ISO 5667-3:2018)

Table A.1 (continued)

Analyte to be studied	Reference International Standard	Type of container	Preservation and storage conditions additional to <a href="#">Clauses 8</a> and <a href="#">11</a>	Maximum storage times	Validated or Best practice
Cobalt	ISO 15586:2003 refers normatively to ISO 5667-3	PE, PP, FEP	Acidify to pH 1 to pH 2 with HNO <sub>3</sub> ( <a href="#">5.2.4</a> ).	1 month	Best practice
	ISO 11885:2007 refers normatively to ISO 5667-3	For normal concentrations: PE-HD, PTFE			
	ISO 17294-2:2016 refers normatively to ISO 5667-3	For low concentrations: PFA, FEP			
Colour	ISO 7887:2011 refers normatively to ISO 5667-3	Plastics or glass	Store samples in the dark or use dark-coloured bottles.	5 d	Best practice
			For groundwater rich in iron(II), analyse on site.	5 min	Best practice
Conductivity	ISO 7888:1985 refers normatively to ISO 5667-3	Plastics or glass except soda glass	Analyse preferably on site.	1 d	Best practice

## CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

**Les méthodes de conservation sont adaptées, pour chaque paramètre, au processus le plus critique**

**Ça veut dire que chaque paramètre demande sa propre bouteille, son propre conservateur**

### **Exemples:**

- **HAP: refroidissement inhibe l'activité microbologique. Pas d'usage d'une acide pour éviter l'adsorption des HAP 'lourds' à la paroi de la bouteille**
- **métaux (dissous): filtration à location est indispensable pour:**
  - **inhiber l'adsorption des métaux aux sédiments**
  - **inhiber la dissolution des métaux des sédiments**
  - **rend possible l'usage d'acide nitrique pour éviter précipitation des oxydes (fer !)**

**Exemples (continués):**

- **volatiles (BTEX et VOC): refroidissement et addition d'acide sulfurique inhibent (respectivement) l'évaporation et l'activité microbologique**
- **cyanide:**
  - **bouteille foncée pour éviter décomposition par la lumière**
  - **addition de NaOH (pH → 12) pour éviter l'évaporation de HCN (=gaz)**
- **ammonium-N: addition d'acide sulfurique rend tout ammonium-N à  $\text{NH}_4^+$  pour éviter l'évaporation de  $\text{NH}_3$  (=gaz)**

## CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

Les sources des délais de conservations sont indiquées dans le standard EN-ISO 5667-3

Origine possibles des délais et des méthodes:

- validation (collection de différentes échantillons pratiques)
- choix par empirisme ('Best practice')
- le standard de l'analyse

Les paramètres le moins sensibles pour changements après échantillonnage:

**(si prélevés et conservés de propre manière):**

- anions, sauf nitrite/nitrate
- métaux, sauf Cr(VI) et Fe(II)

**Les paramètres le plus sensibles pour changements après échantillonnage:**

- **oxygène O<sub>2</sub>**
- **potentiel redox (sensibilité principalement causé par O<sub>2</sub>)**
- **pH (sensibilité principalement causé par CO<sub>2</sub>)**
- **conductivité (sensibilité principalement causé par CO<sub>2</sub>)**
- **carbonate/bicarbonate/CO<sub>2</sub>**
- **nitrite (sensibilité principalement causé par O<sub>2</sub> et substances réductrices)**
- **chrome(VI) (sensibilité principalement causé par substances réductrices)**
- **fer(II) (sensibilité principalement causé par O<sub>2</sub>)**

## CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

**Les labos livrent des conteneurs/bouteilles fournis avec le conservateur**

**Son quantité est suffisant (sauf échantillons exceptionnels)**

**Les analyses envisagées sont indiquées sur l'étiquette, avec les risques du conservateur**

**Les codes de barre sont liés au conservateur et sont enregistrés dans le LIMS du labo →**

**Le LIMS reconnaît le conservateur au code de barre**



**Exemple des échantillons  
non conservés pour  
l'analyse des métaux:**

**à gauche: filtré, pas  
conservé**

**à droite:  
pas filtré, pas conservé**



**Le LIMS controle si le delai de conservation a été rempli, en calculant le temps entre**

- **moment de prélèvement de l'échantillon**
- **moment de sécurisation pour l'analyse dans le labo**

**La sécurisation est l'action après laquelle l'échantillon ne changera plus:**

**le début de l'analyse (DOB, matière sec)**

**filtration (sediments en suspension)**

**l'addition du solvant d'extraction (paramètres organiques)**

**la digestion (DOC, Nkj, métaux en sol)**

**la mesure (anions, métaux en eau)**



**Conséquences si la conservation n'est pas faite correctement, ou pas du tout faite, ou si le délai de conservation est dépassé**

**Le nouveau EN-ISO/IEC 17025:2018 oblige le labo de remarquer (dans le rapport) des déviations dans le processus, et quels résultats peuvent être affectés**

**Nos résultats sont corrects !**

**L'échantillon lui-même peut être changé**

**Si la conservation n'est pas faite, la note le dira, avec l'information que la représentativité de l'échantillon peut être affectée**



