

# RÔLE D'UN LABORATOIRE NATIONAL DE MÉTROLOGIE EN VUE D'ASSURER LA TRAÇABILITÉ DES VALEURS ASSIGNÉES ISSUES DES ESSAIS D'APTITUDES

## ROLE OF A NATIONAL METROLOGY INSTITUTE TO ENSURE THE TRACEABILITY OF ASSIGNED VALUES OF PROFICIENCY TESTING SCHEMES

*Paola FISICARO, Guillaume LABARRAQUE, Philippe CHARLET*  
LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE ET D'ESSAIS, FRANCE

**Résumé:** Les matériaux de référence certifiés et les essais d'aptitudes sont des moyens essentiels pour l'assurance de la qualité des analyses des laboratoires du terrain. Cependant la traçabilité aux unités SI des valeurs assignées par les essais d'aptitudes, déterminées à partir des résultats de l'ensemble des participants, n'est en général pas établie. Depuis quelques années le LNE collabore avec des organisateurs d'essais d'aptitudes. La collaboration consiste à fournir des valeurs de référence obtenues par une méthode primaire, notamment la dilution isotopique, afin d'établir des schémas de traçabilité pour les analyses chimiques.

**Mots clés:** métrologie chimique, essais d'aptitude, traçabilité

**Rezumat:** Materialele de referință certificate și testele de competență sunt mijloace esențiale pentru asigurarea calității analizelor laboratoarelor de rutină. Cu toate acestea, trasabilitatea la unitățile SI a valorilor atribuite în testele de competență, determinată pornind de la rezultatele ansamblului de participanți, nu este în general stabilită. De câțiva ani LNE colaborează cu organizatorii de teste de competență. Colaborarea constă în furnizarea de valori de referință obținute printr-o metodă primară, adică diluția izotopică în scopul stabilirii de scheme de trasabilitate pentru analizele chimice.

**Cuvinte cheie:** metrologie chimică, încercări de competență, trasabilitate

**Abstract:** Certified Reference Materials (CRMs) and Proficiency Testing Schemes (PTS) are essential means to assure the quality of analyses performed by routine laboratories. Nevertheless the traceability to SI units of values assigned by PTS, usually obtained from the results of all participants, is not established. LNE has started a few years ago a collaboration with PTS providers with the aim of providing reference values obtained by primary method, i.e. isotope dilution ICP/MS, in order to establish traceability schemes for chemical analyses.

**Key words:** metrology in chemistry, proficiency testing, traceability

### 1. INTRODUCTION

L'accréditation des laboratoires d'analyse est un moyen essentiel pour l'assurance de la qualité et pour l'assurance de la comparabilité des résultats. Après la mise en place de la norme ISO/CEI 17025 [1], les laboratoires du terrain ont renforcé leur besoin de développer des schémas de traçabilité spécifiques aux analyses chimiques et physico-chimiques. Ces schémas s'appuient essentiellement sur l'utilisation de Matériaux de Référence Certifiés (MRC). Bien que les MRC disponibles soient environ 20 000 dans la banque de données COMAR [2], leur nombre est encore très insuffisant et on estime qu'ils ne couvrent que 10 % des besoins des utilisateurs.

Les essais d'aptitude sont des essais inter-laboratoires servant à évaluer les performances des laboratoires d'analyse. Au niveau européen, la banque de données EPTIS [3] recense plus de 800 essais d'aptitude couvrant l'ensemble des différents

### 1. INTRODUCERE

Accreditarea laboratoarelor de analiză reprezintă o modalitate esențială pentru asigurarea calității și pentru asigurarea comparabilității rezultatelor. După punerea în practică a standardului ISO/CEI 17025 [1], laboratoarele de rutină au intensificat nevoia lor de dezvoltare de scheme de trasabilitate specifice analizelor chimice și fizico-chimice. Aceste scheme se sprijină pe utilizarea de Materiale de Referință Certificate (MRC). Deși sunt circa 20 000 de MRC-uri disponibile în banca de date COMAR [2], numărul lor este încă foarte insuficient și se estimează că ele nu acoperă decât 10 % din nevoile utilizatorilor.

Încercările de competență sunt încercări inter-laboratoare care servesc pentru a evalua performanțele laboratoarelor de analiză. La nivel european, banca de date EPTIS [3] inventariază mai mult de 800 de încercări de competență care acoperă

secteurs d'activité, particulièrement celui de la chimie. Le nombre de paramètres et de matrices étudiés lors de ces intercomparaisons est très important, par exemple 250 paramètres uniquement dans le domaine de l'eau. Les essais d'aptitude sont donc un outil indispensable qui permettent de pallier un manque de MRC dans certains secteurs.

Cependant la traçabilité des valeurs assignées, prises en général comme les valeurs consensuelles de l'ensemble des participants, n'est pas établie pouvant de ce fait entraîner des problèmes d'interprétation et d'exploitation des résultats par la présence de biais éventuels. C'est pour cette raison que le LNE a entrepris une démarche auprès de certains organisateurs d'essais d'aptitude français, BIPEA (Bureau InterProfessionnel d'Etudes Analytiques), AFSSA (Association Française de Sécurité Sanitaire des Aliments), LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de Qualité de l'Air), AGLAE (Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement), afin de fournir des valeurs de référence obtenues par une méthode primaire, la dilution isotopique, en vue de valider les valeurs consensuelles des laboratoires participants aux campagnes.

## 2. TRAÇABILITÉ DE LA VALEUR CONSENSUELLE

Dans le guide ISO 43-1 [4], une certaine hiérarchisation en terme de traçabilité au SI dans les méthodes pour la détermination de la valeur assignée est établie:

1. Valeurs calculées par un modèle mathématique;
2. Valeurs de référence certifiées;
3. Valeurs de référence;
4. Valeurs consensuelles basées sur laboratoires sélectionnés;
5. Valeurs consensuelles de l'ensemble des participants.

La valeur consensuelle de l'ensemble des participants se situe au niveau le plus bas dans cette échelle pour garantir la traçabilité et c'est la méthode habituellement utilisée par les organisateurs d'essais d'aptitudes. La valeur assignée et son incertitude sont calculées soit à partir de la méthode robuste, ISO 5725-5 algorithme A [5], qui permet de travailler sur la totalité des résultats, soit avec la méthode classique, ISO 5725-2, en éliminant des valeurs aberrantes par les tests de Cochran et Grubbs [6].

La performance des laboratoires est le plus souvent évaluée par le z-score ( $z=(x_i - X)/s^*$ , avec  $x_i$  valeur de l'échantillon  $i$ ;  $X$  moyenne des résultats des laboratoires et  $s^*$  l'écart type robuste.

Une façon d'assurer un niveau plus haut de traçabilité est l'utilisation de MRC comme échantillon testé (*via* le certificat d'étalonnage) mais cela représenterait un coût très élevé pour les organisateurs et donc pour les laboratoires. Par ailleurs leur nombre est assez restreint.

ansamblul diferitelor sectoare de activitate, în particular cel al chimiei. Numărul de parametri și de matrici studiați cu ocazia acestor intercomparări este foarte important, de exemplu 250 parametri unici în domeniul apei. Prin urmare, încercările de competență sunt unele indispensabile care permit acoperirea unui deficit de MRC în anumite sectoare.

Totuși trasabilitatea valorilor atribuite, luate în general drept valorile de consens ale ansamblului de participanți nu este stabilită, putând, din acest motiv, să antreneze probleme de interpretare și de exploatare a rezultatelor prin prezența eventualelor deplasări (bias). Din acest motiv, LNE a întreprins un demers către anumiți organizatori francezi de scheme de competență - BIPEA (Biroul Interprofesional de Studii Analitice), AFSSA (Asociația Franceză de Securitate Sanitară a Alimentelor), LCSQA (Laboratorul Central de Supraveghere a Calității Aerului), AGLAE (Asociația Generală a Laboratoarelor de Mediu), în scopul de a furniza valori de referință obținute printr-o metodă primară, diluția izotopică, în vederea validării valorilor de consens a laboratoarelor participante în campanii.

## 2. TRACABILITATEA VALORII DE CONSENS

În ghidul ISO 43-1 [4], este stabilită o anumită ierarhizare în termeni de trasabilitate la SI pentru metodele pentru determinarea valorii atribuite:

1. Valori calculate printr-un model matematic;
2. Valori de referință certificate;
3. Valori de referință;
4. Valori de consens pe baza laboratoarelor selecționate;
5. Valori de consens ale ansamblului de participanți.

Valoarea de consens pe baza ansamblului de participanți se situează cel mai jos în această scară pentru a garanta trasabilitatea și reprezintă metoda uzual utilizată de organizatorii de scheme de competență. Valoarea atribuită și incertitudinea sa sunt calculate fie pornind de la metoda robustă, ISO 5725-5 algorithme A [5], care permite să se opereze asupra totalității rezultatelor, fie de la metoda clasică, ISO 5725-2, eliminând valorile aberante cu testul Cochran și Grubbs [6].

Cel mai frecvent, performanța laboratoarelor este evaluată prin scorul  $z$  ( $z=(x_i - X)/s^*$ , unde  $x_i$  este valoarea eșantionului  $i$ ;  $X$  este media rezultatelor laboratoarelor și  $s^*$  este abaterea standard robustă.

O modalitate de a asigura un nivel mai înalt de trasabilitate o reprezintă utilizarea de MRC drept eșantion de încercat (prin certificatul de etalonare) dar aceasta ar reprezenta un cost foarte ridicat pentru organizatori și, deci, pentru laboratoare. De altfel, numărul acestora este destul de restrâns.

Des valeurs de référence obtenues à l'aide de méthodes primaires apparaissent comme une bonne alternative. En les comparant aux valeurs consensuelles des laboratoires, elles permettent de mettre en évidence des écarts éventuels occasionnés par des biais analytiques.

### 3. METHODES ET RÉSULTATS

L'action du LNE a porté sur quelques paramètres jugés prioritaires par les organisateurs d'essais d'aptitude. Les valeurs de référence ont été établies par dilution isotopique appliquée à la technique ICP/MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).

La technique DI-ICP/MS est reconnue comme méthode primaire par le Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) du CIPM (Comité International des Poids et Mesures). Son principe et l'approche métrologique développée au LNE sont décrits dans différents articles [7, 8]. Elle est maintenant largement utilisée pour la certification de matériaux de référence à «matrice» et elle constitue désormais l'un des maillons essentiels de la chaîne de traçabilité pour les analyses d'éléments traces. Afin de valider cette méthode sur une grande variété de matrices dans le domaine environnemental et alimentaire, le LNE participe à des campagnes de comparaisons internationales entre Laboratoires Nationaux de Métrologie (LNM).

Les analyses présentées ici ont été effectuées à partir d'un ICP/MS à spectromètre de masse quadripolaire muni d'une cellule de collision (PQ Excell) ou d'un ICP/MS à double focalisation, électrostatique et magnétique, (Axiom) simple collecteur. Les valeurs de référence résultent de quatre déterminations indépendantes et les incertitudes associées sont évaluées selon le guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM).

Une double exploitation des résultats est faite, l'une habituelle, à partir de la valeur assignée issue de l'ensemble des résultats des participants, et l'autre, à partir des valeurs de référence fournies par le LNE. Une comparaison entre la valeur assignée et la valeur de référence est établie sur le principe de l'écart normalisé:

$$E_N = \frac{X_{ref} - \bar{X}_{ass}}{\sqrt{u_{ref}^2 + u_{ass}^2}} < 2 \quad (1)$$

avec  $u_{ref}$ : incertitude type sur la valeur de référence;

$u_{ass}$ : incertitude type sur la valeur assignée.

Si  $E_N$  est inférieur à 2, il n'y a pas de différence significative entre les deux valeurs (avec un niveau de confiance de 95 %). À l'inverse, si  $E_N$  est supérieur à 2, un écart significatif est constaté et il conviendra d'en déterminer les raisons.

Pour les exemples présentés, la valeur assignée

Valorile de referință obținute cu ajutorul metodelor primare se arată ca o bună alternativă. Prin comparație cu valorile de consens ale laboratoarelor, acestea permit punerea în evidență de abateri ocazionale, eventual de biasul analitic.

### 3. METODE ȘI REZULTATE

Acțiunea LNE a condus la câțiva parametri care au fost analizați cu prioritate de organizatorii încercării de competență. Valorile de referință au fost stabilite prin diluție izotopică aplicată tehnicii ICP/MS (Spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv).

Tehnica ID-ICP/MS este recunoscută de Comitetul Consultativ pentru Cantitate de Substanță (CCQM) al CIPM (Comité International des Poids et Mesures) drept metodă primară. Principiul său și abordarea metrologică dezvoltată la LNE sunt descrise în diferite articole [7, 8]. Ea este în prezent utilizată pe scară largă pentru certificarea materialelor de referință tip «matrice» și constituie pe viitor una din verigile esențiale a lanțului de trasabilitate pentru analiza urmelor de elemente. În scopul de a valida această metodă pentru o mare varietate de matrici în domeniul mediului și în cel alimentar, LNE participă în campanii de comparații internaționale între laboratoarele de metrologie națională (LNM).

Analiza prezentată aici a fost efectuată pornind de la un ICP/MS cu un spectrometru de masă cuadrupol prevăzut cu o celulă de coliziune (PQ Excell) sau de la un ICP/MS cu dublă focalizare electrostatică și electromagnetică, (Axiom) cu colector simplu. Valorile de referință au rezultat din patru determinări independente și incertitudinile asociate au fost evaluate conform Ghidului pentru exprimarea incertitudinii de măsurare (GUM).

Este efectuată o dublă exploatare a rezultatelor, una uzuală, pornind de la valoarea atribuită rezultată din ansamblul de rezultate ale participanților, și alta, pornind de la valorile de referință furnizate de LNE. O comparație între valoarea atribuită și valoarea de referință este stabilită pe principiul abaterii normalizate:

$$E_N = \frac{X_{ref} - \bar{X}_{ass}}{\sqrt{u_{ref}^2 + u_{ass}^2}} < 2 \quad (1)$$

cu  $u_{ref}$ : incertitudinea standard a valorii de referință;

$u_{ass}$ : incertitudinea standard a valorii atribuite.

Dacă  $E_N$  este mai mic de 2, nu este nici o diferență semnificativă între cele două valori (cu un nivel de încredere de 95 %). Invers, dacă  $E_N$  este mai mare de 2, o abatere semnificativă este constatată și este de îndemnat să se determine cauzele.

Pentru exemplele prezentate mai departe, valoare

représente la moyenne robuste ( $x_i$ ) des laboratoires et son incertitude type est:

$$u_{ass} = 1.25 \cdot \frac{s^*}{\sqrt{p}} \quad (2)$$

avec  $p$  - le nombre de participants et  $s^*$  - l'écart type robuste.

$s^*$  est calculé selon l'algorithme présenté dans la norme ISO 5725-5 [5] et repris par l'ISO/FDIS 13528 [9]:

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*) / (p-1)} \quad (3)$$

Les estimations robustes  $x^*$  et  $s^*$  peuvent être calculées par itération, c'est-à-dire en mettant à jour plusieurs fois les valeurs de  $x^*$  et  $s^*$ , jusqu'à ce que le processus converge.

La tolérance représentée sur les graphiques (fig. 1-3) par des barres horizontales est déterminée comme étant égale à 2 fois l'écart type robuste.

### 3.1. Cas I: eau d'alimentation

L'essai d'aptitude «eau d'alimentation – composés minéraux et traces» concerné par cette étude a été organisé dans le cadre du circuit «Eaux: analyses physico-chimiques» du BIPEA. Cette eau d'alimentation a été dopée en éléments minéraux pour atteindre des valeurs cibles.

En accord avec l'organisateur, le LNE a fourni des valeurs de référence pour l'analyse du mercure et du sélénium.

Environ soixante laboratoires ont participé à cette campagne en appliquant la norme NF EN 1483 [10] pour l'analyse du mercure par vapeur froide et les normes NF EN ISO 15586 [11], la spectrométrie d'absorption atomique (AA) four, et NF EN ISO 11885 [12], ICP, pour le sélénium. La distribution des valeurs obtenues sur le mercure est donnée sur la figure 1.

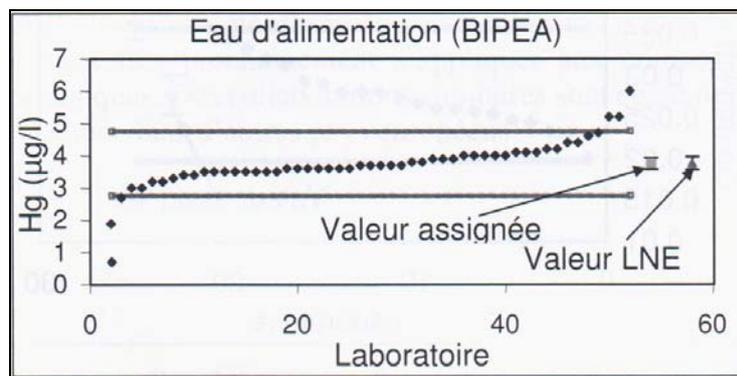


Fig.1 Analyse du mercure dans l'eau  
Fig.1 Analiza mercurului în apă

Outre une assez bonne cohérence entre les laboratoires, les résultats montrent une parfaite cohérence entre la valeur assignée et la valeur de référence.

Sur le sélénium l'accord est un peu moins bon,

atribuită reprezintă media robustă ( $x_i$ ) a laboratoarelor și incertitudinea sa standard este:

$$u_{ass} = 1.25 \cdot \frac{s^*}{\sqrt{p}} \quad (2)$$

unde  $p$  este numărul de participanți și  $s^*$  este abaterea standard robustă.

$s^*$  este calculat conform algoritmului prezentat în standardul ISO5725-5 [5] și înlocuit de l'ISO/FDIS 13528 [9]:

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*) / (p-1)} \quad (3)$$

Estimațiile robuste  $x^*$  și  $s^*$  se pot calcula prin iterație, adică actualizând valorile  $x^*$  și  $s^*$ , până ce procesul converge

Toleranța reprezentată pe grafice (fig. 1-3) prin bare orizontale este determinată ca fiind egală cu de două ori abaterea standard robustă.

### 3.1. Caz I : apa potabilă

Încercarea de competență «apă potabilă – componente minerale și urme», cuprinse în acest studiu, au fost organizate în cadrul circuitului «ape: analize fizico-chimice» al BIPEA. Această apă potabilă a fost îmbogățită cu elemente minerale pentru a atinge valorile țintă.

În acord cu organizatorul, LNE a furnizat valori de referință pentru analiza mercurului și seleniului.

Circa șazeci de laboratoare au participat în această campanie aplicând standardul NF EN 1483 [10] pentru analiza mercurului prin tehnica vaporilor reci și standardele NF EN ISO 15586 [11], spectrometrie cu absorbție atomică (AA) cu cuptor și NF EN ISO 11885 [12], ICP, pentru seleniu.

Distribuția valorilor obținute pentru mercur este prezentată în figura 1.

Dincolo de o destul de bună coerență între laboratoare, rezultatele arată o coerență perfectă între valoarea atribuită și valoarea de referință.

În cazul seleniului, acordul este mai puțin bun, dar

mais les résultats ne montrent pas de différence significative, comme indiqué dans le tableau 1.

Les écarts normalisés sont respectivement pour le mercure  $E_N = 0,43$  et pour le sélénium  $E_N = 1,67$ .

Pour ces deux éléments, la traçabilité de la valeur assignée, c'est-à-dire la moyenne robuste, est ainsi démontrée et il est légitime de considérer que les méthodes d'analyses appliquées à ces teneurs dans une eau d'alimentation ne présentent pas de biais analytiques significatifs.

rezultatele nu arată diferențe semnificative, așa cum este indicat în tabelul 1.

Abaterile normalizate sunt  $E_N = 0,43$  pentru mercur și, respectiv,  $E_N = 1,67$  pentru seleniu.

Pentru cele două elemente, trasabilitatea valorii atribuite, adică media robustă, este astfel demonstrată și este legitim de considerat că metodele de analiză aplicate acestor conținuturi în apa potabilă nu prezintă deplasări analitice semnificative.

Tableau 1 Campagne BIPEA

*Tabel 1 Campania BIPEA*

	Hg (µg/l)		Se (µg/l)	
	BIPEA	LNE	BIPEA	LNE
Moyenne/ <i>Media</i>	3,70	3,76	43	44,90
Incertitude type/ <i>Incertitudinea standard</i>	0,09	0,10	1	0,54
Tolérance/ <i>Toleranța</i>	1,0		16	
Maximum/ <i>Maxim</i>	4,7	4,8	59	61
Minimum/ <i>Minim</i>	2,7	2,8	27	29
Effectif/ <i>Efectiv</i>	53		57	
Ecart type robuste/ <i>Abaterea standard robustă</i>	0,5		8	
Hors tolérance/ <i>În afara toleranței</i>	6	7	9	9

### 3.2. Cas II: Particules atmosphériques

Dans le cadre du Laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), le LNE a fourni des valeurs de référence à l'Ecole des Mines de Douai, (EMD), pour une comparaison inter laboratoires concernant les quatre polluants métalliques arsenic, cadmium, nickel et plomb contenus dans des particules en suspension dans l'air ambiant. En plus de l'exercice habituel d'analyse de filtres impactés, le LNE a produit une solution étalon à partir de particules collectées par l'EMD afin de distinguer l'étape de minéralisation des filtres impactés de celle de l'analyse proprement dite de l'intercomparaison.

Une dizaine de laboratoires, prestataires de service, ont participé à cette campagne en respectant la norme EN 14902. L'arsenic étant un élément mono-isotopique, la valeur de référence fournie par le LNE a été établie par la méthode des ajouts dosés gravimétriques avec étalon interne. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

### 3.2. Cazul II: particule atmosferice

În cadrul Laboratorului Central de Supraveghere a Calității Aerului (LCSQA), LNE a furnizat valorile de referință la Școala de Mine Douai, (EMD), pentru o comparare interlaboratoare privind patru poluanți metalici arsen, cadmiu, nichel și plumb conținuți în particule în suspensie în aerului ambiant. În plus față de exercițiul uzual de analiză a filtrelor încărcate după coliziune, LNE a produs o soluție etalon pornind de la particulele colectate de l'EMD pentru a distinge etapa de mineralizare a filtrelor încărcate de cea de analiză propriu-zisă de intercomparare.

Zece laboratoare, prestatoare de servicii, au participat în această campanie cu respectarea standardului EN 14902. Arseniul, fiind un element mono-izotopic, valoarea de referință furnizată de LNE a fost stabilită prin metoda de adaus dozat gravimetric cu etalon intern. Rezultatele sunt regrupate în tabelul 2.

Tableau 2 Particules atmosphériques

*Tabel 2 Particule atmosferice*

Elément/ <i>Element</i>	As (µg/l)		Cd (µg/l)		Ni (µg/l)		Pb (µg/l)	
	Lab	LNE	Lab	LNE	Lab	LNE	Lab	LNE
Moyenne/ <i>Media</i>	2,39	2,30	1,179	1,102	2,99	3,39	25,99	26,72
Incertitude type/ <i>Incertitudinea standard</i>	0,17	0,06	0,047	0,018	0,21	0,055	1,53	0,39
Ecart normalisé/ <i>Abaterea normalizată</i>	0,5		1,6		1,8		0,5	
Tolérance/ <i>Toleranța</i>	0,9		0,24		1,1		7,9	

Les techniques d'analyse utilisées par les laboratoires ont été l'AA four et l'ICP/MS. Il y a une bonne cohérence entre les valeurs assignées (moyennes robustes) et les valeurs de référence car tous les écarts normalisés sont inférieurs à 2. La traçabilité des valeurs assignées est démontrée. La figure 2 montre la distribution des résultats pour le nickel.

La dispersion se situe dans un intervalle relatif de  $\pm 20\%$ , ce qui signifie que l'étape de l'analyse proprement dite est loin d'être négligeable dans le processus de mesure de polluants métalliques d'un filtre impacté de poussières atmosphériques.

Tehnicile de analiză utilizate de laboratoare au fost absorbția atomică (AA) cu cuptor și spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP/MS). Este o bună coerență între valorile atribuite (medii robuste) și valorile de referință deoarece toate abaterile normalizate sunt mai mici de 2. Trasabilitatea valorilor atribuite este demonstrată. Figure 2 indică distribuția rezultatelor pentru nichel.

Dispersia se situează într-un interval relativ de  $\pm 20\%$ , ceea ce semnifică că etapa de analiză propriu-zisă este departe de a fi neglijabilă în procesul de măsurare de poluanți metalici dintr-un filtru încărcat cu pulbere atmosferică.

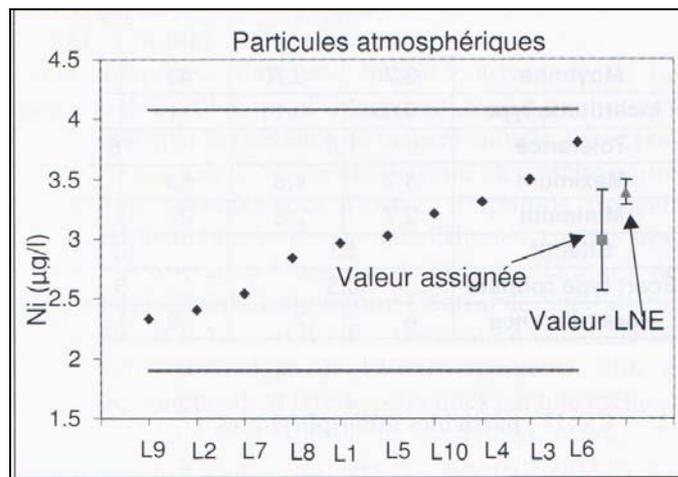


Fig. 2. Analyse du nickel dans des particules atmosphériques  
 Fig. 2. Analiza nichelului din particule atmosferice

### 3.3. Cas III: matrices alimentaires

Inițiată în 2005, la colaborarea cu unitatea CIME (Contaminants inorganique et minéraux de l'environnement) de l'AFSSA s'est traduite par la participation du LNE à plusieurs comparaisons interlaboratoires portant sur l'analyse du cadmium, du mercure et du plomb dans des produits carnés, notamment du foie de génisse, et des produits de la pêche, notamment du thon rouge. Les échantillons sont des produits frais non dopés. Une vingtaine de laboratoires a participé à ces campagnes en respectant des protocoles internes validés par l'unité CIME. Les techniques d'analyse employées sont essentiellement l'AA four et flamme. En général, le traitement statistique des résultats de ces campagnes se fait suivant la norme ISO 5725-2 avec élimination des valeurs aberrantes, en utilisant les tests de Cochran (3 valeurs pour le cadmium) et Grubbs (2 valeurs pour le mercure). Il a été demandé au LNE de comparer ce traitement au traitement statistique robuste de la norme 5725-5 algorithm A. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.

### 3.3. Caz III: matrici alimentare

Inițiată în 2005, colaborarea cu unitatea CIME (Contaminanți anorganici și minerali ai mediului) din AFSSA se traduce prin participarea LNE la mai multe comparații interlaboratoare efectuate asupra analizei cadmiului, mercurului și plumbului în produse de carne, anume ficat de vacă, și din produse de pește, anume ton roșu. Eșantioanele sunt produse proaspete neîmbogățite. Douăzeci de laboratoare au participat la această campanie respectând protocoale interne validate prin unitatea CIME. Tehnicile de analiză utilizate sunt doar AA cu cuptor și flacără. În general, prelucrarea statistică a rezultatelor acestor campanii se face conform standardului ISO 5725-2 după eliminarea valorilor aberante, utilizând testele Cochran (3 valori pentru cadmiu) și Grubbs (2 valori pentru mercur). S-a cerut LNE să compare această prelucrare cu tratarea statistică robustă din standardul 5725-5 algoritmul A. Rezultatele sunt raportate în tabelul 3.

Tableau 3 Comparaison des traitements statistiques des données  
 Tabel 3 Compararea prelucrării statistice a datelor

	ISO 5725-2	ISO 5725-5
Cd (µg/g) Foie de génisse/Pateu de vacă	0,027 ± 0,002	0,028 ± 0,002
Pb (µg/g) Foie de génisse/Pateu de vacă	0,131 ± 0,014	0,131 ± 0,013
Hg (µg/g) Thon/Ton	0,851 ± 0,046	0,825 ± 0,062

Les incertitudes sont prises à 2 fois les incertitudes types ( $k = 2$ ) avec:

$$u_{5725-5} = 1,25 \cdot \frac{S_{reproductibilite}^*}{\sqrt{P_{labos}}} \quad (4)$$

$$u_{5725-2} = \frac{S_{reproductibilite}}{\sqrt{P_{labos}}} \quad (5)$$

La moyenne robuste sur le mercure est un peu plus faible que la moyenne classique qui élimine 2 valeurs faibles mais il n'y a pas de différence significative entre les modes de dépouillement à un niveau de confiance de 95 %.

Les valeurs de référence obtenues par dilution isotopique ont été comparées aux moyennes robustes, reportés dans le tableau 4.

Incertitudinile sunt luate de două ori incertitudinile standard ( $k = 2$ ) cu:

$$u_{5725-5} = 1,25 \cdot \frac{S_{reproductibilite}^*}{\sqrt{P_{labos}}} \quad (4)$$

$$u_{5725-2} = \frac{S_{reproductibilite}}{\sqrt{P_{labos}}} \quad (5)$$

Media robustă pentru mercur este puțin mai mică decât media clasică, care elimină 2 valori mai slabe, dar nu este diferență semnificativă între modul de eliminare la un nivel de încredere de 95 %.

Valorile de referință obținute prin diluție izotopică au fost comparate cu mediile robuste, raportate în tabelul 4.

Tableau 4 Campagne AFSSA n° 1  
 Tabel 4 Campania AFSSA n° 1

	AFSSA	LNE	$E_N$
Cd (µg/g) Foie de génisse/Pateu de vacă	0,028 ± 0,002	0,036 3 ± 0,001 9	5,4
Pb (µg/g) Foie de génisse/Pateu de vacă	0,131 ± 0,013	0,141 ± 0,003 4	1,5
Hg (µg/g) Thon/Ton	0,825 ± 0,062	0,860 ± 0,037	0,97

La traçabilité des valeurs assignées, (moyennes robustes), est assurée pour ces concentration dans le cas du plomb, dans le produit carné, et du mercure dans le produit de la pêche. En revanche, un biais est mis en évidence pour le dosage du cadmium, comme le montre la figure 3.

Trasabilitatea valorilor atribuite (media robustă), este asigurată pentru acele concentrații în cazul plumbului în produse de carne și a mercurului în produse de pește. În compensație, o deplasare (bias) este pus în evidență pentru dosajul cadmiului, așa cum este arătat în figura 3.

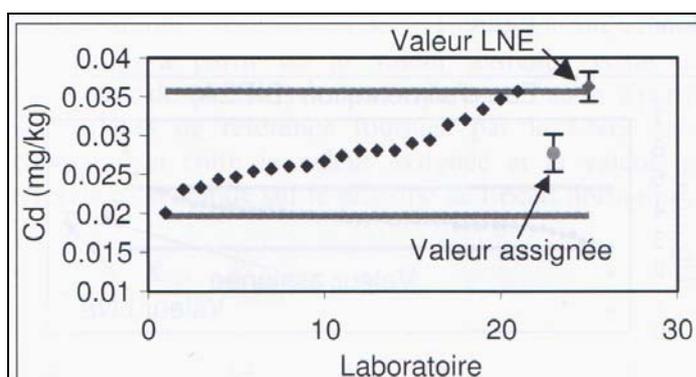


Fig. 3 Analyse du cadmium dans une matrice alimentaire  
 Fig. 3 Analiza de cadmiu într-o matrice alimentară

Pour cette comparaison, les laboratoires ont fourni des résultats par défaut. Afin d'en identifier les raisons, l'organisateur a eu la charge de recenser les critères méthodologiques pouvant expliquer cet écart.

Le LNE a participé à une seconde campagne pour l'analyse du cadmium dans deux produits de la pêche, le thon rouge, les résultats sont données dans le tableau 5.

Pour cette comparaison, les laboratoires ont fourni des résultats par défaut. Afin d'en identifier les raisons, l'organisateur a eu la charge de recenser les critères méthodologiques pouvant expliquer cet écart.

Le LNE a participé à une seconde campagne pour l'analyse du cadmium dans deux produits de la pêche, le thon rouge, les résultats sont données dans le tableau 5.

Tableau 5 Campagne AFSSA n° 2  
Tabel 5 Campania AFSSA n° 2

	AFSSA	LNE	$E_N$
Cd ( $\mu\text{g/g}$ ) Foie de génisse/Pateu de vacă	0,022 $\pm$ 0,004	0,061 0 $\pm$ 0,000 9	1,55
Cd ( $\mu\text{g/g}$ ) Foie de génisse/Pateu de vacă	0,058 $\pm$ 0,002	0,036 3 $\pm$ 0,001 0	1,43

Pour le produit de la pêche la valeur assignée, (moyenne robuste), et la valeur de référence sont en bon accord à deux niveaux de concentration différents.

L'écart observé sur l'analyse de cadmium dans le foie de génisse peut être lié à la matrice très différente de celle du poisson. Ce phénomène mérite d'être élucidé en participant à d'autres essais d'aptitude sur ce type de matrice. Il est cependant sans conséquence pour le consommateur car le seuil réglementaire pour le cadmium dans le foie de génisse est dix fois supérieur à ce qui a été dosé lors de ces campagnes [13].

#### 4. CONCLUSIONS

La traçabilité des analyses chimiques est fortement liée à l'utilisation de matériaux de référence certifiés mais leur nombre n'est pas suffisant pour couvrir la demande des utilisateurs. Par conséquent les campagnes d'essais d'aptitude peuvent être des outils indispensables pour garantir la fiabilité des analyses faites par les laboratoires. Néanmoins elles manquent de traçabilité métrologique. La démarche du LNE montre qu'il est possible d'utiliser une méthode primaire, notamment la dilution isotopique, pour fournir de valeurs de références et assurer la traçabilité des valeurs assignées.

Il est souhaitable que cette collaboration entre le LNE et les organisateurs d'essais d'aptitude se poursuive sur des éléments et des matrices pour lesquels des difficultés analytiques ont été observées. Cette démarche du LNE devrait très prochainement s'appliquer aux composés organiques. Des collaborations similaires sont également en cours dans d'autres pays européens.

#### BIBLIOGRAFIE

[1] AFNOR NF EN ISO/CEI 17025, 2005, "Prescriptions générales concernant la compétence

Pour le produit de la pêche, la valeur attribuée (media robustă) și valoarea de referință sunt în bun acord la două nivele de concentrație diferite.

Abaterea observată la analiza cadmiului în ficat de vacă poate fi legată de matricea foarte diferită de cea a peștelui. Acest fenomen merită să fie elucidat prin participare la alte teste de competență pe acest tip de matrice. Prin urmare, este fără consecință pentru consumator, deoarece pragul de reglementare pentru cadmiu în ficat de vacă este de zece ori superior celui care a fost dozat în momentul acelor campanii [13].

#### 4. CONCLUZII

Trasabilitatea analizelor chimice este puternic legată de utilizarea de materiale de referință certificate dar numărul lor nu este suficient pentru a acoperi cererea utilizatorilor. Prin urmare campaniile de încercări de competență pot fi unele indispensabile pentru a garanta fiabilitatea analizelor efectuate de laboratoare. Cu toate acestea, ele sunt lipsite de trasabilitatea metrologică. Demersul LNE arată că este posibil să se utilizeze o metodă primară, adică diluția izotopică, pentru a furniza de valori de referință și de a asigura trasabilitatea valorilor atribuite.

Este de dorit ca această colaborare între LNE și organizatorii de încercări de competență să se realizeze se poursuive pentru elemente și matrici pentru care au fost observate dificultăți analitice. Acest demers al LNE trebuie să se aplice foarte curând compușilor organici. Colaborări similare sunt de asemenea în curs și în alte țări europene.

#### BIBLIOGRAFIE

[1] AFNOR NF EN ISO/CEI 17025, 2005, "Prescriptions générales concernant la compétence

des laboratoires d'étalonnages et d'essais"

- [2] COMAR, [www.comar.bam.de](http://www.comar.bam.de)
- [3] EPTIS, [www.eptis.bam.de](http://www.eptis.bam.de)
- [4] ISO/CEI 43-1, 1996, Guide "Essais d'aptitude des laboratoires par inter comparaisons – Partie 1"
- [5] NF ISO 5725-5, 1998, "Application de la statistique – Partie 5"
- [6] NF ISO 5725-2, 1998, "Application de la statistique – Partie 2"
- [7] Stumpf C. et Labarraque G., "La dilution isotopique par ICP/MS: une méthode de référence pour l'analyse d'éléments traces", Spectra Analyse, 234, 2003, 14-18
- [8] Stumpf C. et Labarraque G., "La métrologie chimique inorganique par spectrométrie de masse ICP/MS; seconde phase de développement", Revue française de métrologie, 1, 2005, 7-17
- [9] ISO/FDIS 13528, 2005 "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons".
- [10] NF EN 1483, 1997, "Qualité de l'eau – Détermination du mercure"
- [11] NE EN ISO 15586, 2004, "Qualité de l'eau – Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite"
- [12] NF EN ISO 11885, 1998, "Qualité de l'eau – Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction"
- [13] Règlement (CE) n° 466/2001 de la Commission du 8 mars 2001, "Fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires", Journal officiel des Communautés européennes, JO L 77 du 16 mars 2001, et son rectificatif, JO L 304 du 21 novembre 2001

This article, was published in the *REVUE FRANÇAISE DE MÉTROLOGIE n° 12, Volume 2007-4*. The permission for its publication in the Metrologie Revue has been given by the Editor in Chief of the Revue Française de Métrologie.

#### **About the authors:**

*Paola Fisicaro*, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, France *email: paola.fisicaro@lne.fr*;  
*Guillaume Labarraque*, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, France  
*Philippe Charlet* Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, France

des laboratoires d'étalonnages et d'essais"

- [2] COMAR, [www.comar.bam.de](http://www.comar.bam.de)
- [3] EPTIS, [www.eptis.bam.de](http://www.eptis.bam.de)
- [4] ISO/CEI 43-1, 1996, Guide "Essais d'aptitude des laboratoires par inter comparaisons – Partie 1".
- [5] NF ISO 5725-5, 1998, "Application de la statistique – Partie 5"
- [6] NF ISO 5725-2, 1998, "Application de la statistique – Partie 2"
- [7] Stumpf C. et Labarraque G., "La dilution isotopique par ICP/MS: une méthode de référence pour l'analyse d'éléments traces", Spectra Analyse, 234, 2003, 14-18
- [8] Stumpf C. et Labarraque G., "La métrologie chimique inorganique par spectrométrie de masse ICP/MS; seconde phase de développement", Revue française de métrologie, 1, 2005, 7-17.
- [9] ISO/FDIS 13528, 2005 "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons".
- [10] NF EN 1483, 1997, "Qualité de l'eau – Détermination du mercure"
- [11] NE EN ISO 15586, 2004, "Qualité de l'eau – Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite"
- [12] NF EN ISO 11885, 1998, "Qualité de l'eau – Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction"
- [13] Règlement (CE) n° 466/2001 de la Commission du 8 mars 2001, "Fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires", Journal officiel des Communautés européennes, JO L 77 du 16 mars 2001, et son rectificatif, JO L 304 du 21 novembre 2001.

Articolul a fost publicat în *REVUE FRANÇAISE DE MÉTROLOGIE n° 12, Volume 2007-4*. Preluarea în revista Metrologie a fost permisă de Editorul Șef al Revue Française de Métrologie.

#### **Despre autori:**

*Paola Fisicaro*, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, France *email: paola.fisicaro@lne.fr*;  
*Guillaume Labarraque*, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, France  
*Philippe Charlet* Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, France