

Problématique des limites de quantification dans les sols

Detaille Rose



Wallonie

SPAQuE

Service public
de Wallonie



**Formation continue
experts et laboratoires
« sols »**

Jambes – 24 novembre 2015



DIRECTION GÉNÉRALE OPÉRATIONNELLE
DE L'AGRICULTURE, DES RESSOURCES NATURELLES ET DE L'ENVIRONNEMENT

LQ dans les sols

Plan de l'exposé:

- Rappel de la problématique liée à la LQ
- Documents de référence
- Exemple de détermination réalisée à l'ISSeP
 - PCB dans les sols
 - Métaux dans les sols



LQ dans les sols

Rappel de la problématique :

- Parmi les NC relevées au niveau des enquêtes techniques, des problèmes liés aux LQ :
 - LQ non conformes au CWEA
 - Confusion des termes LD, LQ et LR
 - LQ réelles \neq LQ annoncées par le laboratoire
 - Pas de validation des LQ
- Difficultés liées à la matrice sols (manque de documents de référence, matrice plus complexe,...)



LQ dans les sols – documents de référence

Document Aquaref :

- BRGM/RP-64603-FR (09/2015) : « Limite de quantification d'une méthode d'analyse chimique d'un sédiment : propositions pour l'application de la norme NFT 90-210 »

Existence d'un document de référence en cours de préparation au niveau de l'AFNOR :

- X31CD- N121: Qualité des sols – Guide pour la détermination de la limite de quantification
- Principes statistiques de la norme NF T90-210 (spécifique aux eaux) mais appliqués à la problématique des sols
- Réalisation d'essais en condition de fidélité intermédiaire sur une ou plusieurs **matrices représentatives** du domaine d'application de la méthode



LQ dans les sols – documents de référence

Grandes lignes du document de l'AFNOR:

- Echantillons de sols et non matrices « synthétiques » ou solutions étalons
- Plan d'expérience sur min 5 séries d'essais réalisés dans des conditions de fidélité intermédiaire.
- Plan d'expérience réalisé sur 5 sols différents et non sur un même échantillon
- Paramètres pris en compte pour le choix des matrices:
 - Teneur en carbone organique total
 - pH_{eau}
 - Teneur en argile
 - Teneur en eau



LQ dans les sols - documents de référence

Grandes lignes du document de l'AFNOR (suite):

- Dopage de la matrice (sur prise d'essai, soit en solvant soit en milieu aqueux, homogénéisation après dopage)
- Eléments minéraux : possibilité de travailler avec des échantillons synthétiques, des sables ou uniquement par dopage de la solution de minéralisation

- **Traitement des essais**

Estimation des paramètres de justesse et de fidélité de la limite de quantification présumée

- Calculer les statistiques suivantes sur les grandeurs mesurées

- $\overline{Z_{LQ}}$ Grandeur moyenne calculée
- S_{LQ} écart-type de fidélité intermédiaire ou de reproductibilité intra-laboratoire

Interprétation des paramètres de justesse et de fidélité pour la limite de quantification présumée

Il s'agit de s'assurer de l'exactitude de la limite de quantification présumée par rapport à un écart maximal acceptable de 60% de la LQ en vérifiant les deux inégalités suivantes.

$$\overline{Z_{LQ}} - 2 \times S_{LQ} > LQ - 60\% \times LQ$$

$$\overline{Z_{LQ}} + 2 \times S_{LQ} < LQ + 60\% \times LQ$$



LQ dans les sols – Exemple de détermination réalisée à l'ISSeP

Exemple 1 : cas des PCB

- Détermination des 7 PCB dans les sols par GC/MS
- Matrice utilisée : sol agricole, séché et broyé à 250 μ m
- Dopage réalisé sur une prise d'essai de 12g de sol et 15 ml d'hexane avec 12 μ l d'une solution de mélange des 7 PCB (5 μ g/ml)
- Agitation 1 heure sur agitateur orbital puis évaporation de l'excédent de solvant pendant une nuit
- Cette durée d'une nuit correspond aussi au temps d'équilibration de la matrice
- Pas de caractérisation spécifique du sol mais contrôle préalable du niveau faible de PCB (moins de 10% de la valeur de la LQ)
- Plan d'expérience : réalisation de 5 séries d'essais avec 2 répétitions (conditions de fidélité intermédiaire)



LQ dans les sols – Exemple de détermination réalisée à l'ISSeP

Dossier de validation Va1//Me1/165/V03//2014

Intitulé de la méthode : Dosage des PCB par GC/MSMS dans les sols, boues et sédiments

Identification de la méthode : Me1/165 Paramètre : PCB 138 Unités : µg/kg

Matrice : sol

Vérification d'une limite de quantification par l'approche EMA

LQ estimée : 5 µg/kg

Tableau des résultats à encoder :

Série (dates)	Teneur initiale avant ajout	Teneurs obtenues		Teneurs finales		Statistiques élémentaires	
		1	2	1	2	Moyenne	S ² _{série}
05-11-14	0,4935	4,94	4,617	4,4465	4,1235	4,285	0,0521645
06-11-14	0,4935	5,246	5,034	4,7525	4,5405	4,6465	0,022472
07-11-14	0,4935	4,916	5,332	4,4225	4,8385	4,6305	0,086528
12-11-14	0,4935	4,986	4,833	4,4925	4,3395	4,416	0,0117045
13-11-14	0,4935	5,355	4,646	4,8615	4,1525	4,507	0,2513405



LQ dans les sols – Exemples de détermination réalisée à l'ISSeP

Paramètres d'exactitude de la limite de quantification présumée :

Nombre de séries : n	5
Nombre de répétitions par série : r	2
Variance de répétabilité : $s^2_{\text{répét}}$	0,0848419
Variance des moyennes : s^2_{moyenne}	0,02294437
Variance inter-séries : s^2_B	0
Variance de fidélité intermédiaire : s^2_{FI}	0,0848419
Ecart-type de fidélité intermédiaire : s_{FI}	0,29127633
Moyenne générale : \bar{X}	4,497
CV de fidélité intermédiaire : CV_{FI} (%)	6,48%
Valeur de référence : Réf. (= LQ estimée)	5
Biais (%)	-10,06%
Pourcentage d'erreur admis (par ex. 60%)	50,00%
EMA (= pourcentage d'erreur admis x Réf.)	2,5
LQ + EMA	7,5
$\bar{X} + 2 \times s_{FI}$	5,08
$\bar{X} - 2 \times s_{FI}$	3,914
LQ - EMA	2,5
Conclusion :	LQ estimée vérifiée

LQ dans les sols – Exemples de détermination réalisée à l'ISSeP

Exemple 2 : cas des métaux

- Détermination de 8 métaux (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) dans les sols solubles à l'eau régale par ICP OES
- Matrice utilisée : blanc minéralisation eau régale
- Dopage à 10 µg/l réalisé sur le blanc minéralisation à l'eau régale
- Dosage en parallèle du blanc minéralisation avec le blanc dopé.
- Plan d'expérience : réalisation de 5 séries d'essais avec 2 répétitions (conditions de fidélité intermédiaire)



LQ dans les sols – Exemple de détermination réalisée à l'ISSeP

Dossier de validation Va1/Me1/207/V01/2013 08 07/10 00/745			
Intitulé de la méthode :		Détermination des métaux en traces solubles dans l'eau régale dans les sols.	
Identification de la méthode :		Paramètre :	Unités :
Me1/207		Cr	ppb
		Matrice :	sol
Vérification d'une limite de quantification par l'approche EMA			

LQ estimée :

Tableau des résultats à encoder :

Série (dates)	Teneur initiale avant ajout	Teneurs obtenues		Teneurs finales		Statistiques élémentaires	
		1	2	1	2	Moyenne	S ² _{série}
7/08/2013	0	8,97	8,31	8,97	8,31	8,64	0,2178
13/08/2013	0	11,2	8,8	11,2	8,8	10	2,88
2/09/2013	0	10,9	8,87	10,9	8,87	9,885	2,06045
3/09/2013	0	12,2	8,83	12,2	8,83	10,515	5,67845
5/09/2013	0	11,9	9,19	11,9	9,19	10,545	3,67205



LQ dans les sols – Exemple de détermination réalisée à l'ISSeP

Paramètres d'exactitude de la limite de quantification présumée :

Nombre de séries : n	5
Nombre de répétitions par série : r	2
Variance de répétabilité : $s^2_{\text{répét}}$	2,90175
Variance des moyennes : s^2_{moyenne}	0,5976575
Variance inter-séries : s^2_B	0
Variance de fidélité intermédiaire : $s^2_{F_I}$	2,90175
Ecart-type de fidélité intermédiaire : s_{F_I}	1,70345238
Moyenne générale :	9,92
CV de fidélité intermédiaire : CV_{F_I} (%)	17,18%
Valeur de référence : Réf. (= LQ estimée)	10
Biais (%)	-0,83%
Pourcentage d'erreur admis (par ex. 60%)	60,00%
EMA (= pourcentage d'erreur admis x Réf.)	6
LQ + EMA	16
+ 2 x s_{F_I}	13,32
- 2 x s_{F_I}	6,51
LQ - EMA	4
Conclusion :	LQ estimée vérifiée





LQ dans les sols

Echange d'expériences en matière de
détermination de LQ dans les sols

Merci pour votre attention



DIRECTION GÉNÉRALE OPÉRATIONNELLE
DE L'AGRICULTURE, DES RESSOURCES NATURELLES ET DE L'ENVIRONNEMENT

13



Wallonie



Service public
de Wallonie



Formation continue 24 novembre 2015 pour les experts et labos « sols »

C'était : Problématique des limites de quantification dans les sols

Par : Detaille Rose (r.detaille@issep.be)

A suivre : Les laboratoires et l'agrément – dispositions légales



DIRECTION GÉNÉRALE OPÉRATIONNELLE
DE L'AGRICULTURE, DES RESSOURCES NATURELLES ET DE L'ENVIRONNEMENT

14



SPW
Service public
de Wallonie