

out of print

OM

ORGANISATION METEOROLOGIQUE MONDIALE

=====

RAPPORT TECHNIQUE A LA COMMISSION D'HYDROLOGIE

*HWRP
15*

FIABILITE DES RESEAUX DE MESURE
QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DE L'EAU

par R. Brémond

Juin 1979



No. 15

WMO LIBRARY -www.wmo.int/library



003672

01-7226



Note :

La sixième session de la Commission d'hydrologie (Madrid, 1980) s'est déclarée préoccupée du fait que de nombreux et fort intéressants rapports préparés par ses rapporteurs ne paraîtront pas, pour différentes raisons, dans une série précise de publications de l'OMM. Tout en reconnaissant que l'OMM ne souhaiterait peut-être pas nécessairement approuver ces rapports car ils ne sont fréquemment que des projets préliminaires ou des rapports de travail, la Commission a toutefois recommandé que les rapports soient communiqués sur demande dans leur langue originale, sous forme de simples photocopies ou tirages d'offset, sans les soumettre à des révisions importantes ou même à des corrections de forme par le Secrétariat de l'OMM. Le présent rapport entrant dans cette catégorie est présenté comme indiqué ci-dessus.

Prière de noter que les appellations employées dans ce rapport et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part du Secrétariat de l'Organisation météorologique mondiale aucune prise de position quant au statut juridique des pays, territoires, villes ou zones, ou de leurs autorités, ni quant au tracé de leurs frontières ou limites.

ORGANISATION MONDIALE DE LA METEOROLOGIE

---ooOoo---

COMMISSION D'HYDROLOGIE

---ooOoo---

FIABILITE DES RESEAUX DE MESURE
QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DE L'EAU

*

* * *

Le projet consistait à recueillir des informations sur les expériences nationales d'intercomparaison en laboratoires dans les Pays précisés ci-après : Etats-Unis, France, Japon, Pologne, Royaume-Uni et Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

I/ Les informations obtenues :

Les informations obtenues proviennent des trois Etats-Membres : Etats-Unis, France et Royaume Uni.

La liste des documents reçus est donnée en annexe 1.

Pour permettre de traiter l'ensemble de ces informations dont le nombre est relativement important, on les a classés sous deux rubriques étant entendu que ce classement est artificiel, les documents n'ayant pas été conçus et rédigés dans cet esprit. Certains recouvrent effectivement les deux rubriques :

- a) Documents définissant les principes théoriques indispensables à l'exécution d'expériences d'intercomparaison en laboratoires,
- b) Documents décrivant les résultats d'expériences d'intercomparaison en laboratoires.

II/ Documents définissant les principes théoriques indispensables à l'exécution d'expériences d'intercomparaison en laboratoires.

Sous ce titre, ont été répertoriés les documents numéros I, II, III et IV de l'annexe 1.

II-1 : Le document numéro I commente d'une manière très générale, les raisons ayant conduit la Division des études géologiques des ressources en eau des Etats-Unis à mettre au point un programme extensif de contrôle de la qualité des données. L'objectif recherché est d'obtenir des résultats de mesure avec une précision et une exactitude connues.

.../...

II-2 : Le document numéro II se plaçant dans l'hypothèse où les résultats analytiques doivent répondre à des normes de précision examine les implications que cela entraîne pour l'analyste : nécessité de définir la précision requise en fonction de l'objectif recherché en tenant compte du coût qui augmente avec une exactitude croissante ; définition du terme " Précision " qui est sous la contrainte des erreurs dues au hasard et de celles systématiques ; définition des éléments à déterminer car les substances dans les eaux peuvent se rencontrer sous des formes chimiques ou physiques variées et des techniques analytiques différentes peuvent correspondre à différents degrés de ces diverses formes ; dispositions à prendre pour la manutention et la conservation des échantillons ; en fonction de la précision requise et de la limite de détection, fixation du choix des méthodes d'analyse ; enfin, contrôle de la qualité analytique, c'est-à-dire, tests effectués par les laboratoires pour fournir une indication sur l'erreur systématique, la précision et les limites de détection.

II-3 : Le document numéro III comme le document numéro IV constituent les documents de base pour entreprendre des expériences d'analyses intercomparatives entre les laboratoires. Il n'est pas possible de décrire en détail ces deux ouvrages ; on en donnera seulement un résumé.

II-3.1 : Document III :

Il recommande une approche pour obtenir la comparabilité des résultats d'analyse, approche, qui propose un schéma dont les divers stades peuvent, suivant les conditions existantes localement, être supprimés ou évités. Ce schéma est le suivant :

- 1/ Etablissement d'un Groupe de travail pour assurer la coordination efficace de l'ensemble des activités préconisées par le schéma.
- 2/ Définition des objectifs, c'est-à-dire, fixation des valeurs numériques pour l'erreur systématique maximum admissible et l'écart-type. On ne devrait entreprendre le stade suivant qu'après avoir choisi ces valeurs.
- 3/ Fixation des méthodes d'analyse en recherchant celles qui ont une erreur systématique faible et une précision convenable. Ce choix fait intervenir des recommandations sur la manutention et la conservation des échantillons. Il implique de définir sans ambiguïté la méthode analytique que devront suivre tous les laboratoires.
- 4/ Estimation de la précision interne de chaque laboratoire afin que chacun d'entre eux fasse une estimation expérimentale de l'écart-type de ses résultats pour vérifier si la précision qui lui est imposée est bien réalisée par ses expériences. Le laboratoire devra vérifier dans le temps le maintien de sa capacité de réaliser la précision imposée.

.../...

- 5/ Comparaison des solutions étalons afin de s'assurer que celles-ci, utilisées par tous les laboratoires, sont en concordance satisfaisante. Il faut que chaque laboratoire compare sa propre solution étalon avec celle distribuée dans le cadre d'analyses inter-comparatives.
- 6/ Essais entre les laboratoires pour estimer l'erreur systématique de chacun d'eux, et, si nécessaire, améliorer la méthode analytique jusqu'à ce que soit atteinte la valeur fixée.

En ce qui concerne les essais inter-laboratoires, le document fournit une approche fondamentale pour définir l'erreur systématique vraie de chaque laboratoire et propose un schéma pour la planification d'un test inter-laboratoires. Ce schéma comporte :

- 1/ Le calcul du nombre de déterminations à effectuer de façon répétée par un laboratoire sur un échantillon à analyser "n".
- 2/ Le choix du nombre "m", de la nature et de la concentration des échantillons. Ce choix est conditionné notamment par la stabilité de l'échantillon pendant le test.
- 3/ Le dispositif détaillé des tests inter-laboratoires. Ce dispositif distingue entre des solutions étalons et des solutions non-étalons (échantillons réels). Dans les deux cas, on étudie les résultats de chaque laboratoire en faisant appel à la valeur moyenne " \bar{x} ", l'écart-type d'un résultat individuel " s_t " et l'écart-type de la moyenne " s_x ". Les équations correspondantes sont décrites.

Deux appendices joints au document traitent, l'un, de la comparaison des solutions étalons, et l'autre, d'autres schémas expérimentaux comme par exemple, "m=1", "m=2"; etc...

II-3.2 : Document IV

L'objet et le domaine d'application visés par la norme NF X 06 - 041 sont des essais effectués pendant une période déterminée, par un certain nombre de laboratoires qui appliquent la même méthode sur un produit identique, dans le but de comparer les résultats obtenus et d'en déduire une évaluation de la répétabilité et de la reproductibilité de la méthode d'essai utilisée.

Après avoir décrit les conditions élémentaires concernant la préparation et l'exécution d'analyses intercomparatives entre les laboratoires, la norme distingue les techniques d'analyse et d'interprétation statistique des résultats en considé-

.../...

rant : le cas où il n'y a qu'une valeur de l'échantillon soumis à l'analyse intercomparative et le cas où il y a plusieurs valeurs de l'échantillon et, elle décrit l'estimation de la variance de répétabilité, l'estimation de la variance " entre les laboratoires ", l'estimation de la variance de la reproductibilité, etc.etc..., dans chacun des cas signalés.

III/ Documents décrivant les résultats d'expériences d'intercomparaison des laboratoires :

Sous ce titre ont été classés les documents numéros V, VI, VII, et VIII de l'annexe 1.

III-1 : Le document numéro V décrit les résultats de tests exécutés à l'initiative de l'autorité de surveillance des eaux pour le programme de surveillance harmonisé du Ministère de l'Environnement du Royaume-Uni, concernant la précision du dosage des chlorures dans les eaux des rivières.

Dans une certaine mesure, l'approche du contrôle de la qualité des analyses a été celle prescrite dans le document numéro II.

La précision analytique a été fixée. Trois méthodes analytiques ont été utilisées. Une dizaine de laboratoires ont participé aux analyses et ont satisfait, en général, à la précision analytique fixée.

III-2 Le document numéro VI décrit l'enquête réalisée par le Ministère de l'Environnement du Royaume-Uni sur le dosage du plomb dans l'eau des canalisations.

L'enquête a comporté les phases suivantes :

- a) Fixation de la précision à obtenir des résultats analytiques du point de vue de l'erreur systématique (environ 0,005 mg Pb par litre ou 10 % de la concentration maximale de plomb) et de l'écart-type (environ 0,0025 mg Pb par litre ou 5 % de la concentration maximale de plomb).
- b) Fixation des conditions de prélèvement de l'eau aux robinets des immeubles et de la nature du flacon de prélèvement (polyéthylène).
- c) Etude de la conservation et du prétraitement des échantillons.
- d) Diffusion de la méthode analytique utilisée par les laboratoires.
- e) Essais préliminaires en vue d'estimer chez tous les laboratoires la limite de détection, la précision et l'erreur systématique. Quand les essais préliminaires ont été satisfaisants, les laboratoires ont tenu à jour un graphique de contrôle de la qualité

.../...

analytique basé sur l'analyse d'une solution étalon à 0,05 mg Pb par litre pendant toute la durée des essais. En outre, les laboratoires ont effectué des déterminations sur des échantillons envoyés par l'autorité centrale.

Le document décrit les résultats obtenus dans tous les essais et toutes les déterminations. Les conclusions essentielles sont les suivantes :

- a) Les manipulations, les prélèvements, les flacons, etc..., ne risquent pas d'avoir une importance dans l'étude entreprise.
- b) Les principales sources d'erreurs se situent dans l'analyse des échantillons.
- c) Avec une concentration de 0,05 mg/l de Pb, les fourchettes d'erreur maximales sont comprises entre - 14 à + 18 %, mais la plupart des laboratoires ont des fourchettes d'erreur satisfaisantes.

III-3 : Le document numéro VII traite d'une étude inter-laboratoires sur la technique de mesure du mercure dans les eaux naturelles par le procédé de la vapeur froide. La méthode mise au point est celle décrite par Kopp, Longbottom et Lobring qui demande une digestion poussée en milieu permanganate acide de persulfate de potassium à 95°C afin d'obtenir l'oxydation complète du mercure organique avant sa réduction et sa mesure par absorption à 253,7 nanomètres.

Des solutions concentrées ont été préparées à des concentrations semblables mais non identiques. Une partie du concentré a été ajoutée en partie aliquote à des échantillons d'eau distillée et naturelle à des teneurs de 0,2 à 10 microgrammes par litre de mercure. On a effectué une mesure sur de l'eau naturelle et sur des eaux distillées et naturelles avec addition de mercure. La teneur en mercure de l'eau naturelle est calculée par différence. Les résultats pour chaque échantillon d'eau ont été comparés et des données statistiques telles que l'écart-type, la moyenne ... ont été calculées. Les équations ci-après donnent la précision et l'exactitude que l'on peut attendre de la méthode appliquée à des analyses de routine.

$$\begin{aligned} \text{Pour l'eau distillée} : \text{Précision } S &= 0,2454 + 0,2922 \bar{X} \\ &S_r = 0,3117 + 0,0718 \bar{X} \end{aligned}$$

Exactitude moyenne :

$$\bar{X} = 0,2028 + 0,9517 (\text{conc.})$$

.../...

Pour l'eau naturelle : Précision $S = 0,1661 + 0,3647 \frac{\bar{X}}{Sr}$
 $Sr = 0,0465 + 0,1379 \bar{X}$

Exactitude moyenne :

$\bar{X} = 0,1373 + 0,9508 (\text{conc.})$

III/4 : Le document numéro VIII concerne un texte réglementaire français qui introduit en particulier les analyses inter-comparatives entre laboratoires pour accorder à ces derniers un agrément destiné à leur permettre d'exécuter certains types d'analyses d'eau dans certaines conditions. La note d'information précise les conditions dans lesquelles la procédure d'agrément se déroule.

- a) Une Commission constituée de représentants des Ministères concernés par les analyses et de représentants des laboratoires est chargée d'établir les propositions d'agrément des laboratoires et, en particulier, des activités relatives aux analyses circulaires.
- b) Les types d'agrément sont au nombre de sept, chacun correspondant aux différents équipements et capacités des laboratoires français.
- c) Les échantillons délivrés aux laboratoires sont des échantillons synthétiques. Ils sont à chaque analyse circulaire au nombre de deux avec des concentrations différentes. Il faut faire deux déterminations sur chaque échantillon. Il y a deux analyses circulaires par an.
- d) Le nombre de déterminations varie suivant les types d'agrément :

3	déterminations	pour	le	type	d'agrément	n°	1
1	"	"	"	"	"	"	n° 2
5	"	"	"	"	"	"	n° 3
3	"	"	"	"	"	"	n° 4
2	"	"	"	"	"	"	n° 5
4	"	"	"	"	"	"	n° 6
2	"	"	"	"	"	"	n° 7

- e) Une note explicative est fournie aux laboratoires et toute indication leur est précisée quant à la méthode analytique et le seuil de détection.

Les résultats des laboratoires sont signalés sur des formulaires appropriés codés.

.../...

- f) Les échantillons synthétiques sont suivis au centre de référence pendant toute la durée des essais inter-laboratoires.
- g) Le traitement des résultats est réalisé suivant le document numéro IV notamment en ce qui concerne les tests de répétabilité et de reproductibilité. On tient compte éventuellement de l'évolution des paramètres dans le temps.

Un système de notation basé sur l'évaluation de l'écart entre le résultat du laboratoire et l'écart-type de reproductibilité classe les laboratoires les uns par rapport aux autres.

IV/ Conclusion :

De l'ensemble des résultats, on peut tirer les conclusions suivantes :

- a) Il ne semble pas que la recherche d'une valorisation des résultats fournis par les laboratoires soit d'une grande actualité sauf aux Etats-Unis, en France et au Royaume Uni.
- b) Les analyses intercomparatives permettent de satisfaire plusieurs objectifs :
 - Définition de la précision et de l'exactitude d'une méthode analytique : exemple par le document VII.
 - Étude sur la compétence des laboratoires et incitation à maintenir des résultats satisfaisants : exemple par les documents V et VI.
 - Réglementation administrative pour l'attribution d'un agrément permettant d'effectuer des analyses des eaux dans certaines circonstances (procès) : exemple par le document VIII.
- c) Les approches définies pour obtenir des résultats analytiques devant répondre à des normes de précision sont semblables dans les trois Etats-Membres.
- d) Les traitements statistiques pour décider de la précision des résultats des laboratoires sont semblables dans les trois Etats-Membres.

LISTE DES DOCUMENTS RECUS

---ooOoo---

- I - Programme de contrôle de qualité d'un système national de laboratoires par B.A. Malo, W.A. Beetem, L.C. Firedman et D.E. Erdmann. (Communication présentée lors de la quatrième conférence conjointe sur la mesure des polluants de l'environnement - Nouvelle-Orléans, Louisiane, 8 novembre 1977) - 15 pages.
- II - Les implications analytiques des projets de surveillance "harmonisée" par A.L. WILSON (Royaume Uni) - 15 pages.
- III - Contrôle de la qualité des analyses pour un groupe de laboratoires participants : essais inter-laboratoires, par R.V. Cheeseman, Resources Division - Juillet 1974 (Water Research Centre - Technical Memorandum numéro 96) - 41 pages.
- IV - Guide pour les essais inter-laboratoires = Norme française X - 06 - 041 de mars 1970 - Association française de normalisation - 84 pages
- V - Précision du dosage des chlorures dans les eaux de rivières. Résultats de tests exécutés par l'Autorité de surveillance des eaux pour le Programme de surveillance harmonisée du Ministère de l'Environnement par le Comité de Contrôle de la qualité des analyses. Rapport technique TR 27 de juin 1976 (Royaume Uni) - 11 pages.
- VI - Dosage du plomb dans l'eau de canalisation : harmonisation inter-laboratoires. Prévisions des résultats analytiques de laboratoires participant à une enquête du Ministère de l'Environnement sur le plomb dans l'eau de canalisation par L. RANSON et A.L. WILSON, Water Quality and Health Division Water Research Centre. Rapport technique T.R. 28 de Juillet 1976.
- VII - EPA METHOD STUDY 8, TOTAL MERCURY IN WATER by John Winter, Paul Britton, Harold Cléments Environmental Monitoring and support laboratory - Cincinnati and Robert Kroner, Ohio 45268. EPA - 600/4 - 77 - 012 - février 1977.
- VIII - Arrêté interministériel du 24.11.1977 portant modalités d'agrément des laboratoires pour exécuter certains types d'analyses des eaux en France - Note d'information sur la procédure d'agrément des laboratoires pour certains types d'analyses des eaux - Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie - Mars 1979 -

