

Journée scientifique

Matériaux de référence pour la mesure du pHT :

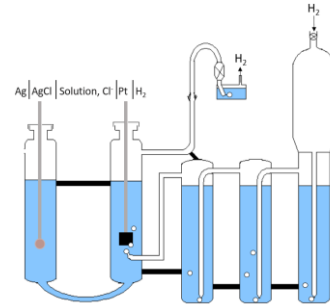
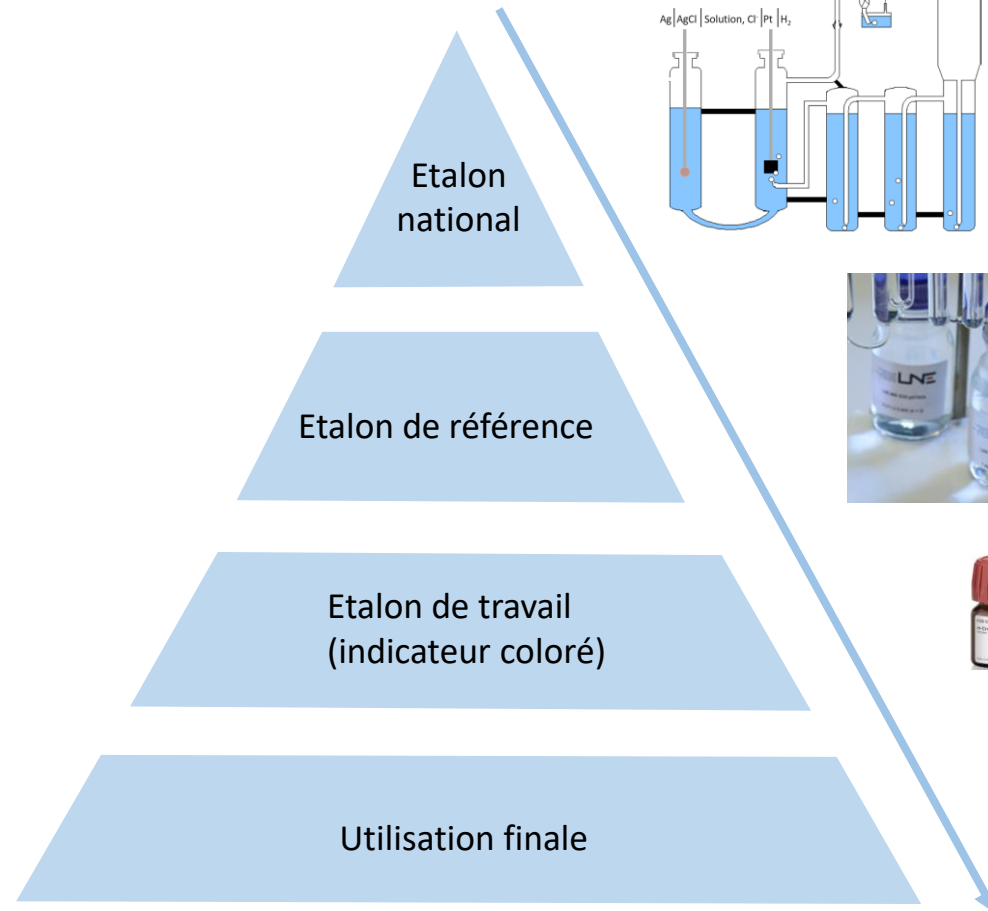
Exploitation des résultats obtenus sur le matériau distribué
lors de l'intercomparaison SOMLIT 2021

Gaëlle Capitaine, Daniela Stoica, Sébastien Petit, Séverine Demeyer, Thibaut Wagener, Paola Fisicaro

Peggy Rimmelin-Maury, Sébastien Petton, Véronique Lagadec, Samir Alliouane, Christian Le Gall & réseau SOMLIT

Intérêt des matériaux de référence pour la mesure du pHT par spectrophotométrie

Chaîne de traçabilité



Cellule de Harned

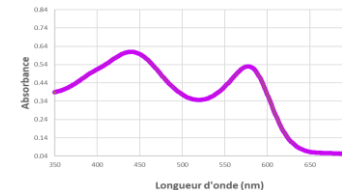


Solutions tampon TRIS → $pH_T = 8.1$



$$pH_T = -\log(K_2^T e_2) + \log\left(\frac{R - e_1}{1 - R \frac{e_3}{e_2}}\right)$$

Caractérisation de l'indicateur coloré



Mesure spectrophotométrique

Intérêt des matériaux de référence pour la mesure du pHT par spectrophotométrie :

Etalon de référence

Etalon de référence



Solutions tampon TRIS → $\text{pH}_T = 8.1$

Peut être un matériau de référence

Matériau, suffisamment homogène et stable, pour lequel une ou plusieurs propriétés sont suffisamment bien établies pour étalonner un analyseur chimique ou pour valider un procédé de mesure

Utilité des matériaux de référence pour les mesures de pHT des eaux de mer

- Validation de l'indicateur coloré
- Contrôle qualité des mesures de routine

Mise en application du matériau de référence : intercomparaison SOMLIT 2021

Production et caractérisation d'un lot de matériau de référence TRIS-TRIS.HCl au LNE

Distribution du matériau à 12 laboratoires lors de l'intercomparaison SOMLIT à Brest

Mesure du pH_T du matériau de référence réalisée par spectrophotométrie par les différentes stations et suivi pendant 9 mois par 5 de ces laboratoires

Traitement des résultats

Cette étude constitue une **comparaison interlaboratoires** sur le matériau de référence par la méthode spectrophotométrique de mesure de pH_T



Une fois par an, les équipes appartenant au Service d'Observation en Milieu Littoral se réunissent pour mener un exercice d'intercomparaison. Cette rencontre permet :

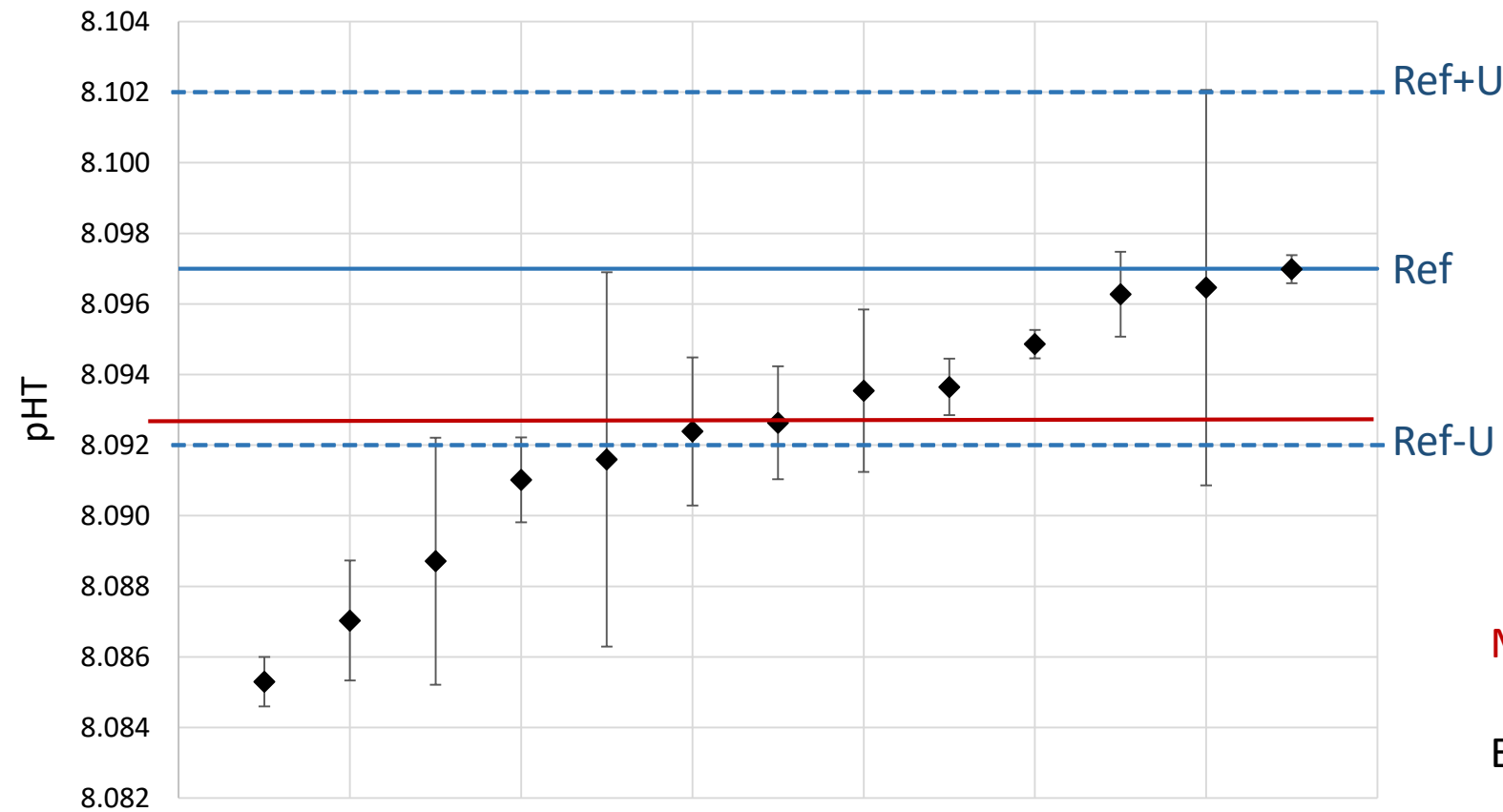
- D'évaluer les techniques d'échantillonnage, de conservation et de mesure des paramètres,
- De standardiser les protocoles de mesure,
- De discuter des besoins et évolutions techniques.

C'est un des événements « phare » de la Démarche Qualité.

	Matin	Après-midi
Lundi 13		Accueil
Mardi 14	Echantillonnage	
Mercredi 15	Atelier Technique pH	Réunions
Jeudi 16	Journée Scientifique	
Vendredi 17	Départ	



Résultats de l'intercomparaison sur le matériau de référence



Médiane = 8.0926

Ecart-type de reproductibilité = 0.0036

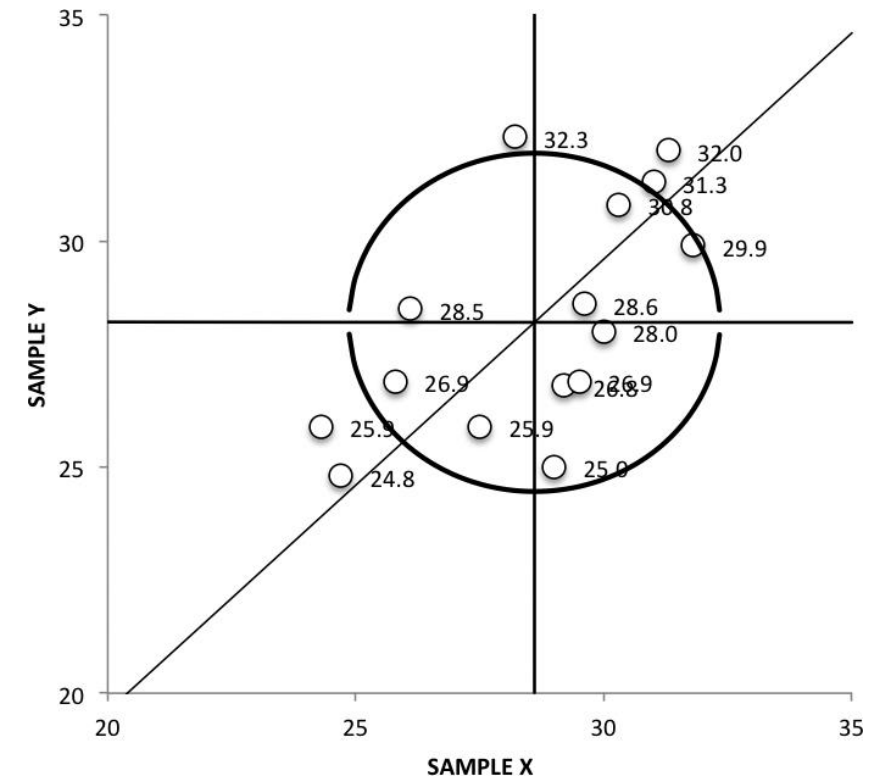
Méthode d'évaluation des performances des laboratoires : le graphique de Youden

Graphique utilisé en contrôle qualité pour évaluer :

- Si les laboratoires sont équivalents
- Quels laboratoires peuvent avoir des valeurs aberrantes (« outliers »)
- Si les incohérences se situent principalement entre les laboratoires (problèmes de **reproductibilité**) ou au sein d'un laboratoire (problèmes de **répétabilité**)

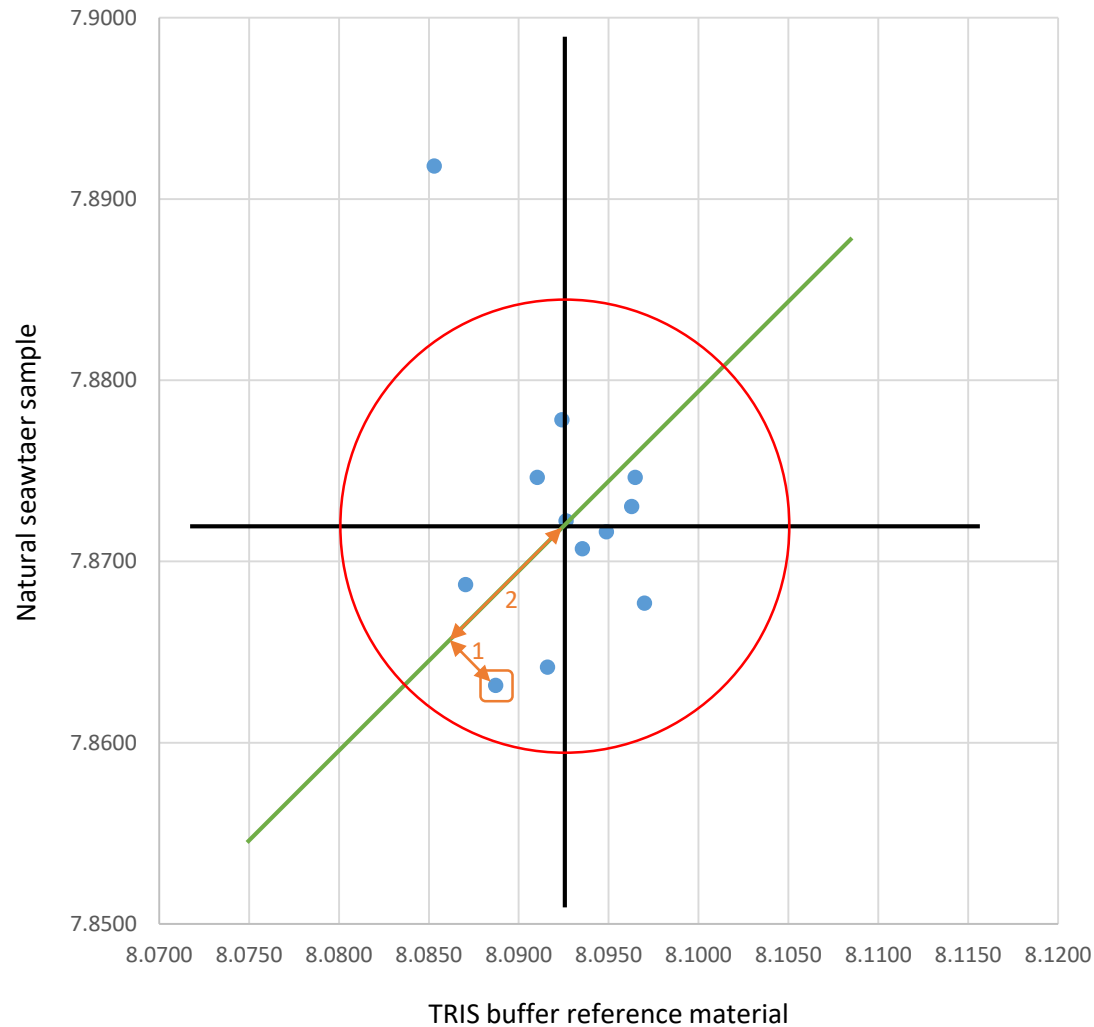
Représentation de tous les participants sur un même diagramme

Nécessite la réalisation de deux analyses : deux échantillons différents ou deux fois le même échantillon.



Martín et al, 2017

Méthode d'évaluation des performances des laboratoires : le graphique de Youden



Représentation des 12 laboratoires selon deux échantillons analysés

Médiane des deux échantillons

Droite de repère à 45°

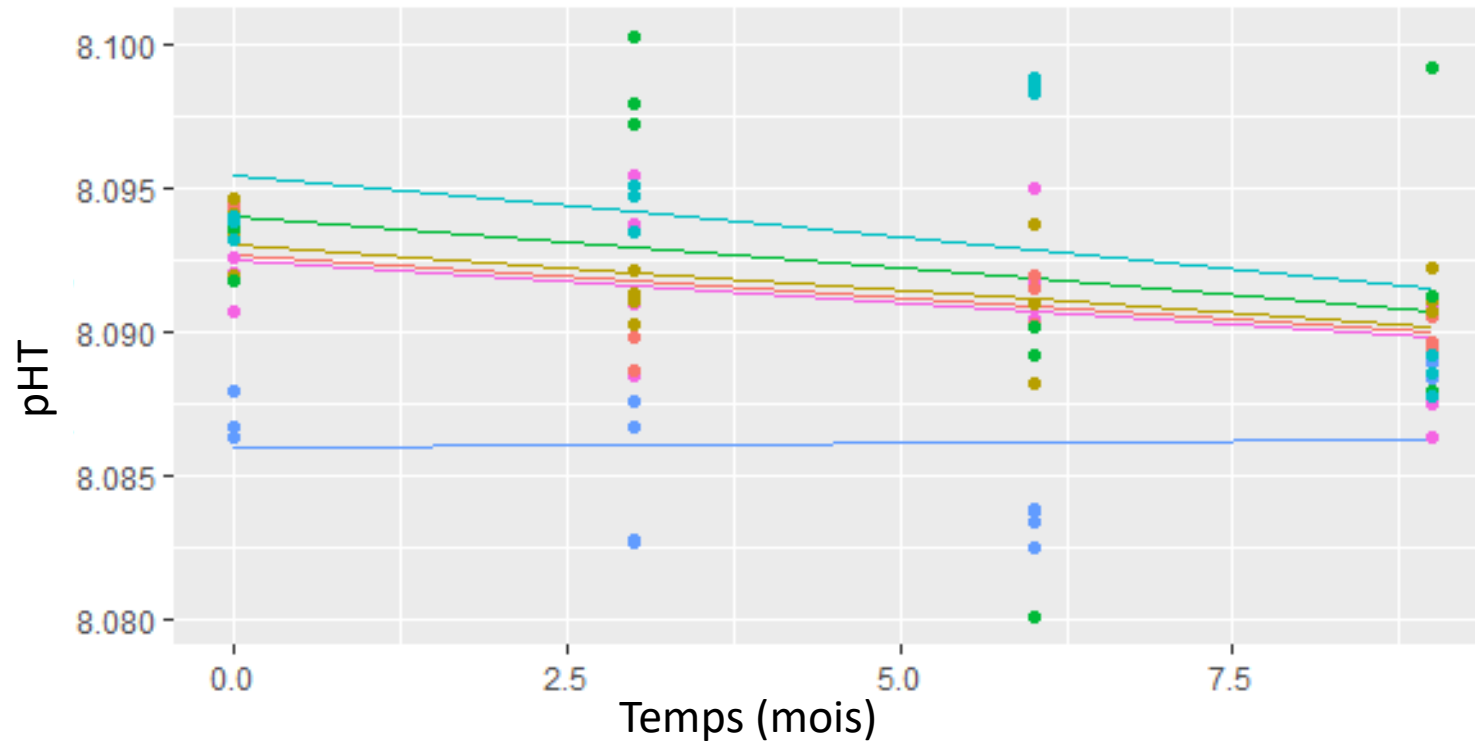
1. Proportionnel aux erreurs aléatoires
2. Proportionnel aux erreurs systématiques

Cercle de confiance à 95%

Conclusions

- Une majorité de laboratoires proches du point médian
- 1 « outlier » avec des erreurs aléatoires qui semblent importantes → problèmes de répétabilité
- Difficile de conclure sur la prépondérance d'erreurs aléatoires ou systématiques

Etude de stabilité du matériau de référence à 9 mois



Modèle linéaire mixte : modèle comprenant une partie commune aux 6 laboratoires et une partie spécifique à chaque laboratoire

Pente de pHT significative :
-0.00028 / mois
 $u = 0.00012$

Confirme le manque de stabilité du matériau observé par les mesures réalisées avec la cellule de Harned sur 8 mois

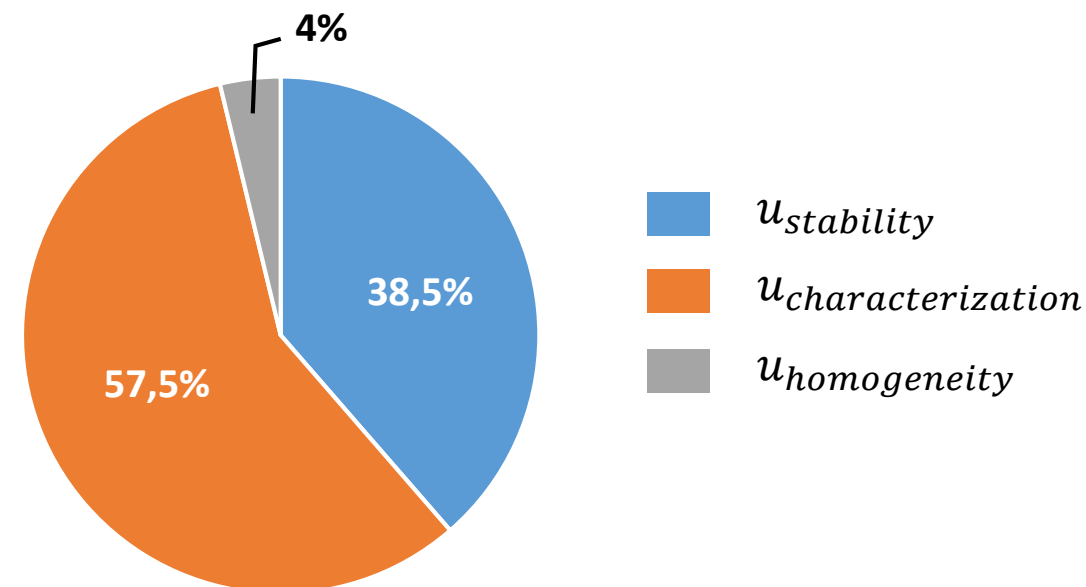
Bilan global d'incertitude sur la valeur de pH_T attribuée au matériau de référence

Evaluation du budget d'incertitude du pH_T des matériaux de référence obtenus par potentiométrie selon la norme **ISO 17034**

→ “Exigences générales pour la compétence des producteurs de matériaux de référence”

$$U_{MR} = 2 \sqrt{u_{characterization}^2 + u_{homogeneity}^2 + u_{stability}^2}$$

Terme d'incertitude	Méthode de calcul	Incertitude-type
$u_{characterization}$	A partir de l'équation potentiométrique de mesure du pH_T avec la loi de propagation des incertitudes	0,0020
$u_{homogeneity}$	Ecart-type du pH_T entre 6 bouteilles d'un même lot	0,0001
$u_{stability}$	A partir d'une étude de stabilité à long terme	0,0013



→ Caractérisation du matériau pour une durée de 6 mois avec une incertitude élargie associée de ± 0.005

Première estimation du bilan d'incertitude de la méthode spectrophotométrique de mesure du pHT

NF ISO 21748

- Incertitudes liées à la répétabilité et à la reproductibilité :

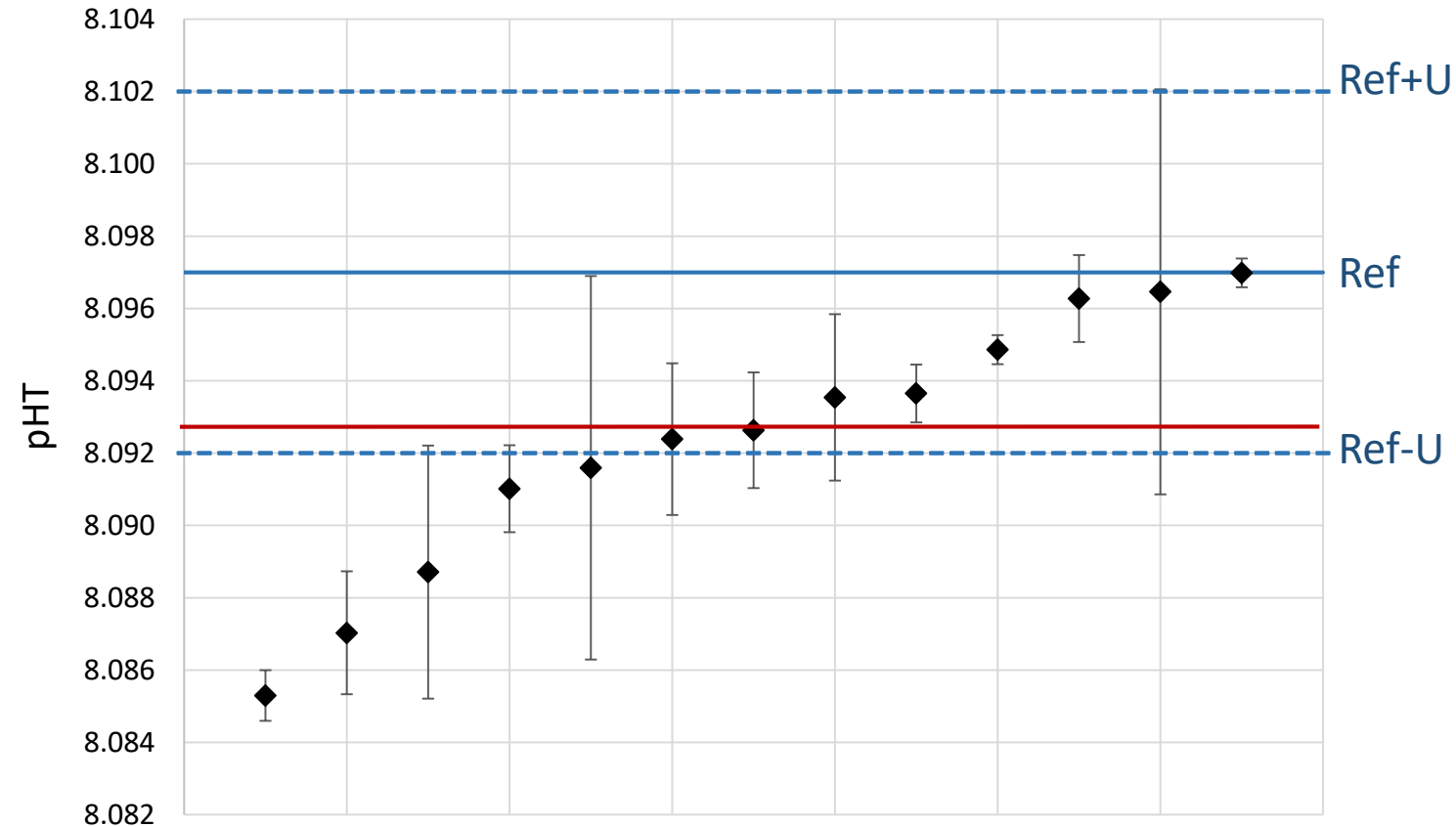
$$s_R = 0.0037$$

→ Incertitude intrinsèque à la méthode
→ $u_{\text{méthode}} > 0.0037$

- biais de justesse :

$$\hat{\delta} = x_{ILC} - x_{ref} = -0.0044$$

$$u(\hat{\delta}) = 0.0035$$



Réflexions sur l'origine potentielle du biais observé

Développement de l'équation potentiométrique (caractérisation avec la cellule de Harned)

$$pH_T = \frac{E - E^{0*}}{k} + \log(mCl) - \log(\omega_{H_2O}) - 2 \log\left(\frac{\gamma_{HCl}^{trace}}{\gamma_{HCl}}\right) - \log\left(\frac{1 + \frac{m^{T}SO_4^{2-}}{Km(HSO_4^-)}}{1 + \frac{m^{T}SO_4^{2-}}{Km(HSO_4^-)^{trace}}}\right)$$

Négligé pour permettre la mesure

Caractérisation du terme $K_2^T e_2$ de l'indicateur avec le pHT mesuré par potentiométrie → pas de répercussion des approximations faites

$$-\log(K_2^T e_2) = pH_T - \log\left(\frac{R - e_1}{1 - R \frac{e_3}{e_2}}\right)$$

Réflexions sur l'origine potentielle du biais observé

Possible origine du biais : coefficients utilisés aujourd'hui pour la caractérisation du pK_{2e2} de l'indicateur

Liu et al, 2011 : préparation d'une solution tampon TRIS non caractérisée avec la cellule de Harned pour l'obtention du pK_{2e2} (uniquement vérification de l'obtention d'un ratio similaire au MR de Dickson)



Utilisation de la formule de DelValls & Dickson, 1998 pour calculer le pHT de la solution et caractériser l'indicateur



Muller et al., 2018 : le modèle de Liu et al donne des valeurs inférieures de 0,002 à 0,008 comparées à la caractérisation par la cellule de Harned

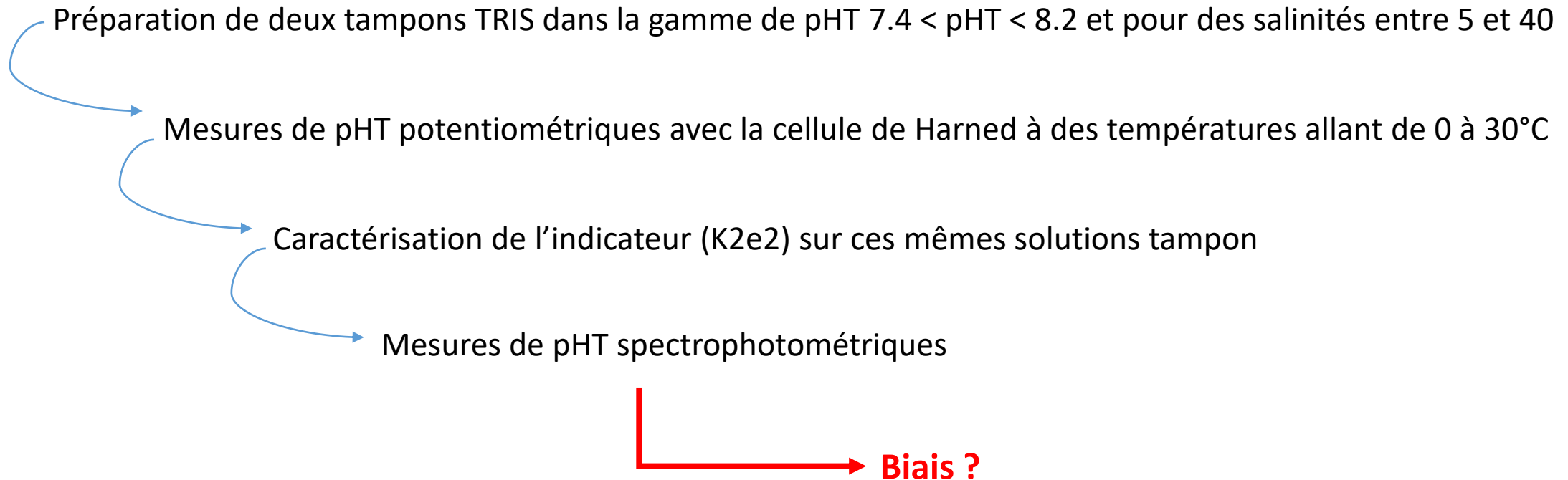


Terme ω_{H_2O} calculé par une formule reliée à la salinité, pas par la composition exacte du tampon
K. Pratt, 2014 : différence de 0,003 estimée

Réflexions sur l'origine potentielle du biais observé

Perspectives :

SapHTies Joint Research Project : Metrology for standardised seawater pH_T measurements in support of international and European climate strategies



Conclusions

Les comparaisons inter-laboratoires sur un matériau de référence permettent :

- D'évaluer les performances des laboratoires de mesure
- D'obtenir une estimation des incertitudes de mesure d'une méthode grâce aux données de répétabilité et de reproductibilité

Dans le cadre de cette étude, la comparaison inter-laboratoires nous a également permis :

- De confirmer une éventuelle évolution du matériau avec des suivis à long terme
- D'identifier des points critiques, comme un biais éventuel

Merci pour votre attention !

Merci au réseau **so^{lit}**
Service d'Observation en Milieu Littoral

