
**Qualité de l'eau — Lignes directrices
pour le contrôle de qualité analytique
pour l'analyse chimique et
physicochimique de l'eau**

*Water quality — Guidance on analytical quality control for chemical and
physicochemical water analysis*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 13530:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31b8c309-4c68-4ea8-bb00-b02c94badcf8/iso-ts-13530-2009)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31b8c309-4c68-4ea8-bb00-
b02c94badcf8/iso-ts-13530-2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31b8c309-4c68-4ea8-bb00-b02c94badcf8/iso-ts-13530-2009)



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 13530:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31b8c309-4c68-4ea8-bb00-b02c94badcf6/iso-ts-13530-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31b8c309-4c68-4ea8-bb00-b02c94badcf6/iso-ts-13530-2009>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2009

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Version française parue en 2010

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	2
3.1 Termes liés aux méthodes de mesurage	2
3.2 Termes liés aux résultats de mesure	3
3.3 Termes liés à l'incertitude	5
4 Caractéristiques de performance des systèmes analytiques.....	6
4.1 Introduction.....	6
4.2 Domaine d'application de la méthode	6
4.3 Étalonnage	7
4.4 Limite de détection et limite de quantification	11
4.5 Interférences et effets de matrice	13
4.6 Exactitude (justesse et fidélité) et incertitude de mesure.....	14
4.7 Robustesse	15
4.8 Aptitude à l'emploi.....	16
5 Choix des systèmes analytiques	16
5.1 Considérations générales.....	16
5.2 Considérations d'ordre pratique.....	17
6 Contrôle qualité intralaboratoire.....	17
6.1 Généralités.....	17
6.2 Termes relatifs au contrôle qualité intralaboratoire.....	17
6.3 Contrôle de l'exactitude	18
6.4 Contrôle de la justesse	19
6.5 Contrôle de la fidélité	20
6.6 Principes d'application des cartes de contrôle.....	22
6.7 Conclusions	26
6.8 Cartes de contrôle ayant des critères de qualité fixés (cartes de contrôle cibles)	28
7 Contrôle qualité de l'échantillonnage.....	29
8 Contrôle qualité interlaboratoires.....	29
9 Contrôle qualité pour des modes opératoires analytiques longs ou analyses effectuées peu fréquemment ou ponctuellement	30
9.1 Contrôle qualité pour des modes opératoires analytiques longs	30
9.2 Analyses effectuées peu fréquemment ou ponctuellement	30
Annexe A (informative) Vérification de la limite de détection et de la limite de quantification	32
Annexe B (informative) Nature et sources des erreurs analytiques.....	34
Annexe C (informative) Estimation de l'incertitude de mesure.....	37
Annexe D (informative) Exemple de contrôle qualité pour des modes opératoires analytiques longs	39
Bibliographie.....	40

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

Dans d'autres circonstances, en particulier lorsqu'il existe une demande urgente du marché, un comité technique peut décider de publier d'autres types de documents:

- une Spécification publiquement disponible ISO (ISO/PAS) représente un accord entre les experts dans un groupe de travail ISO et est acceptée pour publication si elle est approuvée par plus de 50 % des membres votants du comité dont relève le groupe de travail;
- une Spécification technique ISO (ISO/TS) représente un accord entre les membres d'un comité technique et est acceptée pour publication si elle est approuvée par 2/3 des membres votants du comité.

Une ISO/PAS ou ISO/TS fait l'objet d'un examen après trois ans afin de décider si elle est confirmée pour trois nouvelles années, révisée pour devenir une Norme internationale, ou annulée. Lorsqu'une ISO/PAS ou ISO/TS a été confirmée, elle fait l'objet d'un nouvel examen après trois ans qui décidera soit de sa transformation en Norme internationale soit de son annulation.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO/TS 13530 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

Cette première édition de l'ISO/TS 13530 annule et remplace l'ISO/TR 13530:1997, qui a fait l'objet d'une révision technique.

Qualité de l'eau — Lignes directrices pour le contrôle de qualité analytique pour l'analyse chimique et physicochimique de l'eau

1 Domaine d'application

La présente Spécification technique fournit des lignes directrices détaillées relatives au contrôle qualité intralaboratoire et interlaboratoires afin de s'assurer que les résultats de l'analyse des eaux sont obtenus avec un niveau d'exactitude connue.

La présente Spécification technique est applicable à l'analyse chimique et physicochimique de tous les types d'eaux. Elle ne s'applique pas à l'analyse des boues et sédiments (même si la plupart de ses principes généraux s'appliquent à de telles analyses) et ne concerne pas l'examen biologique ou microbiologique de l'eau. Bien que l'échantillonnage soit un aspect important, celui-ci n'est que brièvement abordé.

Le contrôle qualité analytique décrit dans la présente Spécification technique s'applique à l'analyse de l'eau effectuée dans le cadre d'un programme d'assurance de la qualité. La présente Spécification technique ne traite pas des exigences détaillées d'assurance qualité pour l'analyse des eaux, consultables dans le guide EURACHEM/CITAC (2002)^[20].

Les recommandations de la présente Spécification technique sont en accord avec les exigences relatives à la documentation d'assurance qualité établie (par exemple l'ISO/CEI 17025).

La présente Spécification technique s'applique à l'utilisation de toute méthode analytique employée dans son domaine d'application, même s'il est admis que ses recommandations détaillées peuvent nécessiter une interprétation et une adaptation afin de traiter de certains types de paramètres (par exemple paramètres non spécifiques tels que les matières en suspension ou la demande biochimique en oxygène, DBO). En cas de divergence entre les recommandations de la présente Spécification technique et les exigences d'une méthode d'analyse normalisée, il convient de donner la priorité aux exigences de la méthode concernée.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 3534-2:2006, *Statistique — Vocabulaire et symboles — Partie 2: Statistique appliquée*

ISO 5725 (toutes les parties), *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure*

ISO 8466-1, *Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance — Partie 1: Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage*

ISO 8466-2, *Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance — Partie 2: Stratégie d'étalonnage pour fonctions d'étalonnage non linéaires du second degré*

ISO 13528:2005, *Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires*

ISO/CEI 17025:2005, *Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais*

Guide ISO 35, *Matériaux de référence — Principes généraux et statistiques pour la certification*

Guide ISO/CEI 43-1, *Essais d'aptitude des laboratoires par intercomparaison — Partie 1: Développement et mise en œuvre de systèmes d'essais d'aptitude*

Guide ISO/CEI 43-2, *Essais d'aptitude des laboratoires par intercomparaison — Partie 2: Sélection et utilisation de systèmes d'essais d'aptitude par des organismes d'accréditation de laboratoires*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1 Termes liés aux méthodes de mesurage

3.1.1 validation

confirmation par examen et apport de preuves objectives du fait que les exigences particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies

[ISO/CEI 17025:2005]

3.1.2 exactitude

étroitesse de l'accord entre un résultat d'essai ou résultat de mesure et la valeur vraie

NOTE 1 Dans la pratique, la valeur de référence acceptée (3.2.6) remplace la valeur vraie.

NOTE 2 Le terme «exactitude», appliqué à un ensemble de résultats d'essai ou de mesure, implique une combinaison de composés aléatoires et d'une erreur systématique commune ou d'une composante de biais.

NOTE 3 L'exactitude fait référence à une combinaison de justesse et de fidélité.

[ISO 3534-2:2006]

3.1.3 biais

différence entre l'espérance mathématique d'un résultat d'essai ou résultat de mesure et une valeur vraie

[ISO 3534-2:2006]

3.1.4 justesse

étroitesse de l'accord entre l'espérance mathématique d'un résultat d'essai ou d'un résultat de mesure et une valeur vraie

NOTE 1 La mesure de la justesse est généralement exprimée en termes de biais.

NOTE 2 La justesse a été également appelée «exactitude de la moyenne». Cet usage n'est pas recommandé.

NOTE 3 Dans la pratique, la valeur de référence acceptée remplace la valeur vraie.

[ISO 3534-2:2006]

3.1.5**fidélité**

étroitesse d'accord entre des résultats d'essai/de mesure indépendants obtenus sous des conditions stipulées

NOTE 1 La fidélité dépend uniquement de la distribution des erreurs aléatoires et n'a aucune relation avec la valeur vraie ou la valeur spécifiée.

NOTE 2 La mesure de la fidélité est généralement exprimée en termes d'infidélité et est calculée à partir de l'écart-type des résultats d'essai ou des résultats de mesure. Une fidélité faible est reflétée par un grand écart-type.

NOTE 3 Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées. Les conditions de répétabilité et de reproductibilité sont des ensembles particuliers de conditions extrêmes stipulées.

[ISO 3534-2:2006]

3.1.6**limite de détection**

valeur ou signal de sortie au-delà desquels on peut affirmer avec un certain niveau de confiance, par exemple 95 %, qu'un échantillon est différent d'un blanc ne contenant pas d'élément à déterminer

[ISO 6107-2:2006]

3.1.7**limite de quantification**

valeur ou signal de sortie calculé à partir de la limite de détection, par exemple deux ou trois fois la limite de détection à une concentration de l'élément à déterminer qui puisse raisonnablement être établie avec un niveau acceptable de justesse et de fidélité

NOTE La limite de quantification peut être obtenue à l'aide d'un échantillon ou d'un étalon approprié comme étant le plus petit point d'étalonnage sur la courbe d'étalonnage (à l'exclusion du blanc).

[ISO 6107-2:2006]

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31b8c309-4c68-4ea8-bb00-b02c94badcf8/iso-ts-13530-2009>

3.1.8**regroupement analytique**

groupe de mesurages ou d'observations réalisés ensemble, soit simultanément, soit séquentiellement sans interruption sur le même instrument par le même analyste, au moyen des mêmes réactifs

NOTE 1 Un regroupement analytique peut comporter plus d'une série d'analyses. Au cours d'un regroupement analytique, il est attendu que l'exactitude et la fidélité du système de mesurage soient stables.

NOTE 2 Définition tirée de la Référence [33].

3.1.9**série d'analyses**

groupe de mesurages ou d'observations d'étalons, d'échantillons et/ou de solutions témoins, qui ont été effectués ensemble selon tous les modes opératoires définis, soit simultanément, soit séquentiellement, par les mêmes analystes, au moyen des mêmes réactifs, du même équipement et de la même fonction d'étalonnage

3.2 Termes liés aux résultats de mesure**3.2.1****erreur de mesure**

résultat d'essai ou résultat de mesure moins la valeur vraie

NOTE 1 Dans la pratique, la valeur de référence acceptée remplace la valeur vraie.

NOTE 2 L'erreur est la somme des erreurs aléatoires et des erreurs systématiques.

NOTE 3 Adapté de l'ISO 3534-2:2006.

3.2.2

erreur systématique de résultat

composante de l'erreur d'un résultat qui, lors d'un certain nombre de résultats d'essai ou résultats de mesure, pour la même caractéristique ou grandeur, demeure constante ou varie de façon prévisible

NOTE Les erreurs systématiques et leurs causes peuvent être connues ou inconnues.

[ISO 3534-2:2006]

3.2.3

erreur aléatoire de résultat

composante de l'erreur d'un résultat qui, lors d'un certain nombre de résultats d'essai ou résultats de mesure, pour la même caractéristique ou grandeur, varie de façon imprévisible

NOTE Il n'est pas possible de corriger une erreur aléatoire.

[ISO 3534-2:2006]

3.2.4

valeur vraie

valeur qui caractérise une grandeur ou une caractéristique quantitative parfaitement définie dans les conditions qui existent lorsque cette grandeur ou caractéristique quantitative est considérée

NOTE La valeur vraie d'une grandeur ou d'une caractéristique quantitative est une notion théorique et, en général, ne peut pas être connue exactement.

[ISO 3534-2:2006]

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

3.2.5

valeur conventionnellement vraie

valeur d'une grandeur ou d'une caractéristique quantitative qui peut être substituée à une valeur vraie dans un but déterminé

ISO/TS 13530:2009
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31b8c309-4c68-4ea8-bb00-b02c94badcf6/iso-ts-13530-2009>

NOTE Une valeur conventionnellement vraie est, en général, considérée comme suffisamment proche de la valeur vraie pour que la différence puisse être non significative pour le but donné.

[ISO 3534-2:2006]

3.2.6

valeur de référence acceptée

valeur qui sert de référence consensuelle pour une comparaison

NOTE La valeur de référence acceptée résulte:

- a) d'une valeur théorique ou établie, fondée sur des principes scientifiques;
- b) d'une valeur assignée ou certifiée, fondée sur les travaux d'une organisation nationale ou internationale;
- c) d'une valeur de consensus ou certifiée, fondée sur un travail expérimental en collaboration et placé sous les auspices d'un groupe scientifique ou technique;
- d) de l'espérance, c'est-à-dire la moyenne de la population spécifiée de mesures, dans les cas où a), b) et c) ne sont pas applicables.

[ISO 3534-2:2006]

3.2.7**matériau de référence certifié**

matériau de référence, accompagné d'un certificat, dont une ou plusieurs valeurs des propriétés sont certifiées par un mode opératoire qui établit son raccordement à une réalisation exacte de l'unité dans laquelle les valeurs de propriété sont exprimées, et pour lequel chaque valeur certifiée est accompagnée d'une incertitude à un niveau de confiance indiqué

NOTE Définition tirée de la Référence [36].

3.2.8**traçabilité métrologique**

propriété d'un résultat de mesure selon laquelle ce résultat peut être relié à une référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue et documentée d'étalonnages dont chacun contribue à l'incertitude de mesure

[Guide ISO/CEI 99:2007]

3.3 Termes liés à l'incertitude**3.3.1****incertitude de mesure**

paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées

[Guide ISO/CEI 99:2007]

3.3.2**incertitude-type**

$u(x_i)$

incertitude du résultat x_i d'une mesure exprimée en tant qu'écart-type

[Guide ISO/CEI 98-3:2008]

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31b8c309-4c68-4ea8-bb00-b02c94badcf6/iso-ts-13530-2009>

3.3.3**incertitude-type composée**

$u_c(y)$

incertitude-type obtenue en utilisant les incertitudes-types individuelles associées aux grandeurs d'entrée dans un modèle de mesure

[Guide ISO/CEI 99:2007]

3.3.4**incertitude élargie**

U

produit d'une incertitude-type composée et d'un facteur supérieur au nombre un

NOTE 1 Le facteur dépend du type de la loi de probabilité de la grandeur de sortie dans un modèle de mesure et de la probabilité de couverture choisie.

NOTE 2 Le facteur qui intervient dans la définition est un facteur d'élargissement.

[Guide ISO/CEI 99:2007]

3.3.5**facteur d'élargissement**

k

facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude-type composée pour obtenir l'incertitude élargie

NOTE Un facteur d'élargissement est généralement compris entre 2 et 3.

[Guide ISO/CEI 98-3:2008]

4 Caractéristiques de performance des systèmes analytiques

4.1 Introduction

L'ISO/CEI 17025 exige la validation des méthodes; le processus de validation est décrit en détail dans le guide EURACHEM (1998)^[18]. Le développement d'une nouvelle méthode analytique comprend une étape de validation primaire, qui est réalisée au cours de la normalisation de la méthode. Les points importants à prendre en compte lors de la validation primaire d'une méthode analytique sont les suivants:

- domaine d'application de la méthode;
- étalonnage;
- limite de détection/limite de quantification;
- interférences;
- estimation de l'exactitude (justesse et fidélité);
- incertitude de mesure;
- robustesse;
- aptitude à l'emploi.

Conformément à l'ISO/CEI 17025, le laboratoire doit confirmer qu'il peut utiliser correctement les méthodes normalisées avant de les appliquer. Ce mode opératoire est appelé validation secondaire, et met l'accent sur l'étalonnage et les interférences, ainsi que sur la limite de quantification et l'incertitude de mesure du laboratoire. L'étalonnage et la quantification, les effets de matrice et l'incertitude de mesure sont abordés de façon spécifique de 4.2 à 4.8.

4.2 Domaine d'application de la méthode

Il convient de donner une définition claire des formes des substances qui sont déterminées par la méthode et également, pour éviter d'éventuelles ambiguïtés, des formes qui ne peuvent être déterminées. Il est bon de souligner ici qu'il est recommandé que l'analyste choisisse une méthode analytique répondant à la définition que l'utilisateur donne du paramètre à déterminer. Des paramètres non spécifiques nécessitent l'utilisation de méthodes analytiques rigoureusement décrites en vue d'obtenir des résultats fiables et comparables.

De nombreuses substances existent dans l'eau sous diverses formes ou «espèces» et de nombreux systèmes analytiques fournissent une réponse différente à ces diverses formes. Par exemple, lorsqu'il est nécessaire de séparer les fractions «dissoutes» et «particulaires», il est important de définir avec précision la nature ainsi que la porosité du filtre à utiliser.

Il est important de disposer d'une description précise du type et de la nature des échantillons avant de choisir le système analytique. Les précautions à prendre lors de l'analyse de l'échantillon dépendent dans une large mesure de l'échantillon. Il est nécessaire que l'analyste dispose d'informations aussi complètes que possible sur les types d'échantillons, les niveaux de concentration ainsi que les interférences éventuelles. Il convient que le domaine d'application contienne une déclaration claire des types d'échantillons et des matrices d'échantillons pour lesquels la méthode est appropriée. Si besoin, il convient de signaler également les principaux types d'échantillons et matrices pour lesquels la méthode ne convient pas.

Le domaine d'application correspond aux concentrations la plus faible et la plus élevée pour lesquelles des essais de fidélité et de biais ont été effectués au moyen du système sans modification. Lorsqu'une extension peut être utilisée pour permettre l'examen d'échantillons contenant des concentrations plus importantes que la limite supérieure, par exemple par analyse après dilution, il convient de considérer cet examen comme une méthode différente, mais dont les caractéristiques de performance peuvent être déduites à partir des valeurs mentionnées pour le domaine initial.

La gamme de concentration concernée peut avoir un effet marqué sur le choix de la technique analytique; la plus faible concentration concernée joue un rôle primordial.

4.3 Étalonnage

4.3.1 Bases de l'étalonnage et de la quantification

Une fonction d'étalonnage est déterminée à partir des valeurs d'information y_i , obtenues en mesurant des concentrations étalons données x_i . L'écart-type de la méthode s_{x0} qui en résulte ou l'intervalle de confiance est une caractéristique de performance de cet étalonnage, et non une caractéristique de performance de la quantification. La quantification de la teneur en analyte des échantillons à l'aide d'une fonction d'étalonnage est fondée sur l'interpolation. La caractéristique de performance la plus importante pour la quantification est l'estimation de l'incertitude de mesure (voir 4.6), dont l'une des composantes est l'incertitude d'étalonnage.

En fonction du type de relation fonctionnelle entre la concentration en analyte et la réponse de mesure, différents outils mathématiques ou statistiques peuvent être utilisés. Les modèles mathématiques et statistiques sont soumis à différentes hypothèses; par conséquent, si les performances de l'équipement analytique sont essentielles, le type d'approche mathématique l'est également. Il convient que les modèles aident l'analyste à trouver une relation fonctionnelle claire et fiable pour l'étalonnage. Il convient que les modèles ne limitent pas les capacités de l'équipement analytique. En conséquence, il convient de consacrer une attention particulière au choix du modèle d'étalonnage, en tenant compte de l'aptitude à l'emploi et de l'incertitude de mesure requise.

- Le modèle de régression linéaire (ISO 8466-1): le modèle classique pour l'étalonnage, avec pour limites la distribution normale des réponses et une homogénéité des variances sur le domaine d'analyse. Normalement, cette homogénéité des variances est obtenue uniquement dans un domaine d'analyse d'une ou au maximum de deux décades de concentration. L'applicabilité s'en trouve donc limitée.
- Le modèle de fonctions d'étalonnage non linéaires du second degré (ISO 8466-2): après la mise en évidence d'une absence significative de linéarité. Ce modèle présente les mêmes limites que la régression linéaire: distribution normale des réponses et homogénéité des variances sur le domaine d'analyse.
- Le modèle de régression pondérée: la valeur d'information étant pondérée de la variance réciproque, il est possible d'effectuer un étalonnage sur plus d'une décade de gamme de concentration.
- L'étalonnage sur plus d'une décade de concentration avec au moins deux concentrations, par exemple pour la spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP/MS). Il faut vérifier la linéarité au préalable avec au moins cinq concentrations, par exemple au moyen d'une représentation graphique.

NOTE Des instructions détaillées sur les modes opératoires d'étalonnage sont données dans les Références [26] et [28].

Il convient d'évaluer la contribution de tous ces types d'étalonnage à l'incertitude de mesure. Par exemple, analyser à N reprises, au moins trois réplicats, un étalon indépendant ou un matériau de référence certifié dans la gamme de concentration concernée, et calculer les résultats conformément à la méthode d'étalonnage appliquée. La composante de l'incertitude-type, s_p , représentant l'écart des résultats individuels, ρ_i , par rapport à la valeur de référence, ρ , est calculée comme suit:

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i - \rho)^2}{N - 1}} \quad (1)$$

où

s_p est la composante de l'incertitude-type de l'étalonnage;

N est le nombre de mesures répétées.

Il convient de choisir N par rapport au niveau de confiance requis. Il est recommandé de comparer s_p à l'incertitude cible de la mesure correspondante pour établir la contribution acceptable.

4.3.2 Stratégies d'étalonnage

4.3.2.1 Étalonnage de base ou des instruments

Ce type d'étalonnage est effectué sans composés apportés par la matrice et sans préparation de l'échantillon. L'étalonnage utilise des solutions étalons pures. Cette méthode est peu onéreuse et directement adaptée à la quantification, si les composés apportés par la matrice ne modifient pas significativement la pente et le point d'interception de la fonction d'étalonnage. Normalement cet étalonnage est plus précis qu'un étalonnage comprenant toutes les étapes de préparation des échantillons.

4.3.2.2 Étalonnage avec matrice

Ce type d'étalonnage est comparable à l'étalonnage de base (4.3.2.1). Il ne comporte aucune étape de préparation des échantillons. Des solutions de substances étalons dans une matrice sans analyte ou une matrice artificielle sont utilisées à la place des solutions étalons pures.

4.3.2.3 Étalonnage sur l'ensemble du mode opératoire

Ce type d'étalonnage comprend toutes les étapes de préparation des échantillons et les solutions d'étalonnage sont préparées avec un matériau représentatif de la matrice. Il est adapté pour vérifier si les composés de la matrice ou les étapes de préparation des échantillons modifient ou non la pente et le point d'intersection de la fonction d'étalonnage par rapport à la fonction d'étalonnage de base. Il est souvent difficile de trouver un matériau représentatif de la matrice pouvant servir de base pour les solutions étalons. Dans le contexte de l'analyse des eaux, cela signifie qu'il faut trouver l'eau naturelle exempte de blanc qui représente les matrices possibles des autres eaux naturelles.

Si les composés de la matrice modifient significativement le point d'interception et la pente de la fonction d'étalonnage par rapport à l'étalonnage de base, il est possible d'utiliser cet étalonnage sur l'ensemble du mode opératoire d'essai pour la quantification.

[ISO/TS 13530:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31b8c309-4c68-4ea8-bb00-b02c94badcf6/iso-ts-13530-2009)

4.3.3 Étalonnage interne

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31b8c309-4c68-4ea8-bb00-b02c94badcf6/iso-ts-13530-2009>

4.3.3.1 Aspects généraux

Le recours à l'étalonnage interne pour la quantification des concentrations minimise les erreurs possibles à la fois pendant l'injection et suite aux pertes pendant les étapes de prétraitement des échantillons, ainsi que les différences de volumes d'extrait final de l'échantillon et les modifications des rendements d'extraction provoquées par les effets de matrice. Il convient que les substances utilisées comme étalons internes présentent les propriétés suivantes.

- Il convient que les propriétés physicochimiques soient les mêmes vis-à-vis des étapes du mode opératoire concernées par l'erreur qu'il convient de corriger. S'il convient que le mode opératoire soit contrôlé dans sa totalité par l'étalonnage interne, des composés marqués par des isotopes sont recommandés; s'il convient de contrôler uniquement les volumes finaux ou la détection, il est possible d'utiliser d'autres substances, représentatives de ces étapes.
- Il convient qu'il n'y ait aucune interférence de mesure avec les étalons internes.
- Aucune présence de l'étalon interne, ni dans les échantillons réels ni dans les blancs, qui ne puisse être évitée.
- Concentration de l'étalon interne ajouté: dans la gamme dynamique de la méthode, de préférence dans la même gamme de concentration que les analytes.
- Il convient qu'ils présentent les mêmes intensités de réponses que les analytes.

Il est recommandé d'effectuer l'étalonnage interne comme un étalonnage de base, car tous les effets de matrice multiplicatifs sont corrigés par l'étalon interne s'il présente les propriétés susmentionnées. Sinon, un étalonnage interne sur l'ensemble du mode opératoire présente les mêmes inconvénients que ceux décrits en 4.3.2.3, les matériaux représentatifs de la matrice font souvent défaut. Comme toutes les autres possibilités permettant de corriger les effets de matrice, l'étalonnage interne ne peut pas surmonter les effets de matrice additifs.

4.3.3.2 Étalonnage avec des étalons internes

Le calcul de la fonction d'étalonnage est généralement proposé en option dans les programmes de quantification de la plupart des logiciels d'analyse de données des fabricants.

Ajuster les concentrations conformément à la sensibilité de l'équipement utilisé et à la gamme de mesure requise. Évaluer le domaine de linéarité puis préparer un étalonnage. Établir la fonction linéaire par étalonnage de base des couples de valeurs $y_i/y_{is,i}$ et $\rho_i/\rho_{is,i}$ des séries mesurées à l'aide de l'Équation (2):

$$\frac{y_i}{y_{is,i}} = a_i \frac{\rho_i}{\rho_{is,i}} + b_i \quad (2)$$

où

- y_i est la réponse mesurée de la substance i ; l'unité dépend de la méthode de mesure, par exemple valeur de la surface;
- ρ_i est la concentration massique de la substance i (étalon externe) dans la solution étalon d'analyse, par exemple en nanogrammes par millilitre, ng/ml;
- a_i est la pente de la fonction d'étalonnage de la substance i ; l'unité dépend de l'évaluation, par exemple millilitres de valeur de la surface par nanogramme, valeur de la surface·ml/ng;
- b_i est l'ordonnée à l'origine de la fonction d'étalonnage; l'unité dépend de la méthode de mesure, par exemple valeur de la surface;
- $y_{is,i}$ est la réponse mesurée de l'étalon interne pour la substance i ; l'unité dépend de la méthode de mesure, par exemple valeur de la surface;
- $\rho_{is,i}$ est la concentration massique de l'étalon interne, pour la substance i , par exemple en nanogrammes par millilitre, ng/ml.

L'étalonnage peut être réalisé sous forme de régression linéaire ou d'étalonnage sur deux points sur plus d'une décade après la vérification précédemment décrite de la linéarité.

4.3.3.3 Quantification avec des étalons internes

Ajouter une quantité connue des étalons internes à l'échantillon avant la préparation de l'échantillon. Ajuster cette quantité d'étalons internes pour que la concentration massique $\rho_{is,i}$ dans le volume final, par exemple de l'extrait, soit pratiquement identique dans les échantillons préparés et dans les solutions d'étalonnage. Utiliser la même composition de solvant pour les solutions étalons et les échantillons.

Calculer la concentration massique $\rho_{i,sample}$ de la substance à l'aide de l'Équation (3).

$$\rho_{i,sample} = \frac{y_{i,sample} - b_i}{a_i} \times \frac{m_{is,i}}{V_{sample}} = \frac{\rho_{i,sample} \text{ extract}}{\rho_{is,i,sample} \text{ extract}} \times \frac{m_{is,i}}{V_{sample}} \quad (3)$$

où

- $y_{i,sample}$ est la réponse mesurée, par exemple l'aire de pic, de la substance i dans l'extrait de l'échantillon;