

Comparaison de la qualité analytique entre laboratoires européens sur des échantillons de précipitation et de solutions de sol - Working Ring Test 2005

Erwin Ulrich

Office National des Forêts

Département Recherche

erwin.ulrich@onf.fr

Le contexte

- Analyses de dépôts atmosphériques : environ 500 sites en Europe
- Analyses des solutions de sol : environ 240 sites
- 30 pays
- Environ 60 laboratoires
- Grande diversité des méthodes et du programme assurance qualité
- Dans certains pays absence totale d'assurance qualité analytique
- Coût de la surveillance des dépôts et des solutions du sol: environ 1/3 du budget des réseaux « level II » = suivi intensif

Un devoir d'agir !

- Premiers tests de cohérence des résultats analytiques (FIMCI) : erreurs manifestes
- La crédibilité des résultats de l'ensemble du réseau a été en cause
- Les données ne pouvaient pas être utilisées pour l'analyse à une échelle européenne
- Affaiblissement de la pertinence du message que les bailleurs de fond pouvait espérer de ces mesures

Comment remonter la pente ?

- Travail de sensibilisation et de développement de contraintes acceptées par tous (sur plusieurs années...)
- Chapitre assurance qualité analytique très développé dans le manuel européen du PIC-Forêt sur les dépôts
- Mise en place d'un groupe de travail assurance et contrôle qualité
- Développement d'outils d'aide à l'apprentissage de l'AQ dans les laboratoires
- Transmission et explication des normes ISO existants
- Séminaires de travail pour les personnes chargées des laboratoires
- **Inter-comparaison analytiques des laboratoires = Working Ring Tests 2002 et 2005 = projet Forest Focus**
- Aide active des laboratoires les moins performants

Qui a réalisé ce travail ?

- Les membres du groupe de travail AQ/QC:
 - Rosario Mosello, G.A. Tartari (CNR Institute Ecosystem Study, Verbania Pallanza, Italie)
 - John and Kirsti Derome (METLA, Rovaniemi, Finlande)
 - Nils König (Niedersächsische Forstliche Versuchsanstalt, Göttingen, Allemagne)
 - Nicholas Clarke (Norwegian Forest Research Institute, Ås, Norway)
 - Erwin Ulrich (Office National des Forests, Fontainebleau)

Working Ring Test 2005 - 1

- Leader : Finlande et Italie
- Envoi de 7 échantillons naturels et 4 échantillons synthétiques à 58 laboratoires, dont seulement 52 ont répondu
- Origine des échantillons naturels : Allemagne, Finlande, France
- Paramètres à analyser et calendrier strict
- Chaque laboratoire doit transmettre la méthode utilisée pour chaque paramètre
- Information du laboratoire sur son programme assurance qualité

Working Ring Test 2005 - 2

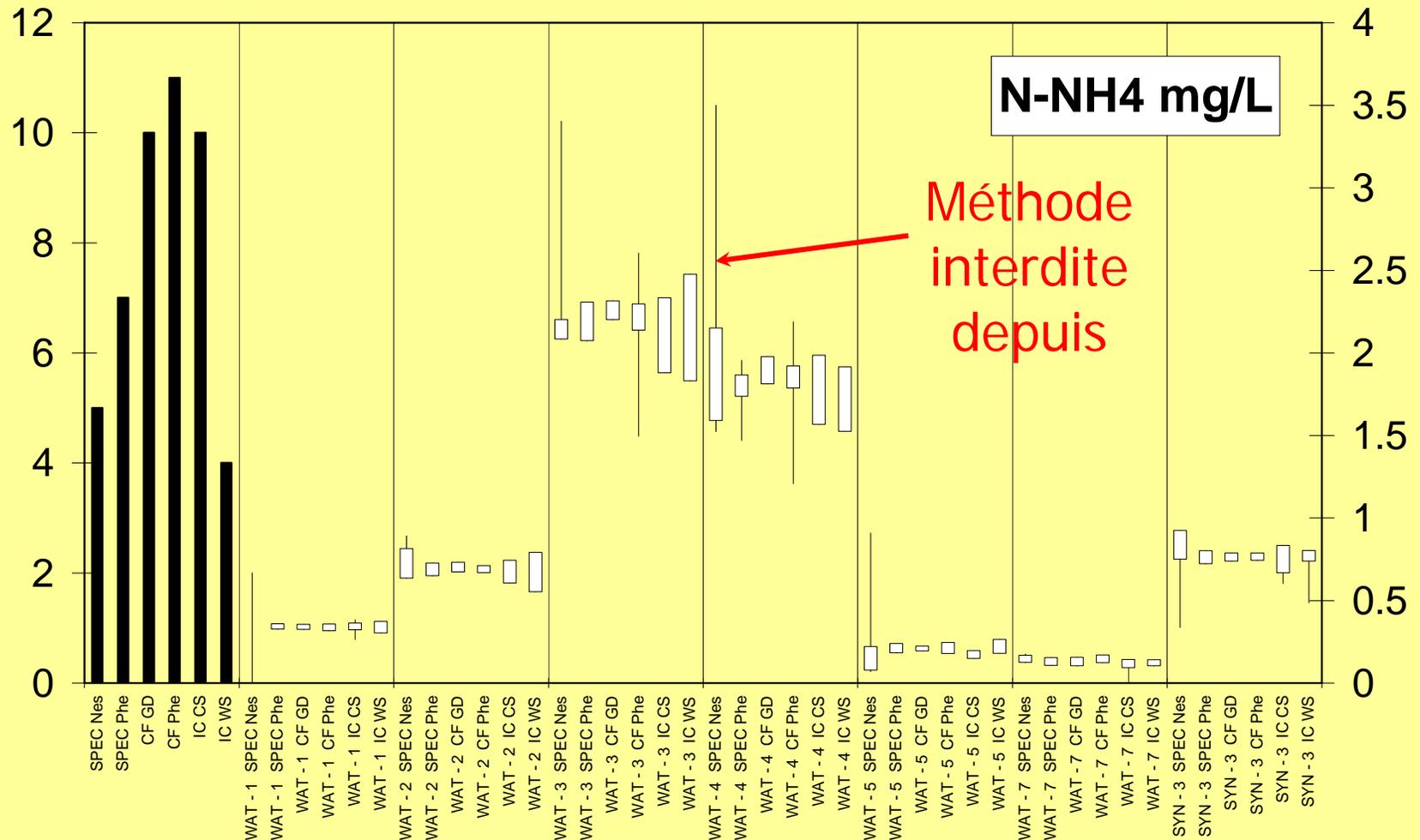
- Logistique et assemblage des données: Finlande (J. & K. Derome)
- Analyse des données: Italie (A. Marchetto, R. Mosello, G. Tartari)
- Organisation du workshop : octobre 2005 à Rovaniemi (Finlande)
- Publication du rapport: Juin 2006

Objectifs pour la qualité des données

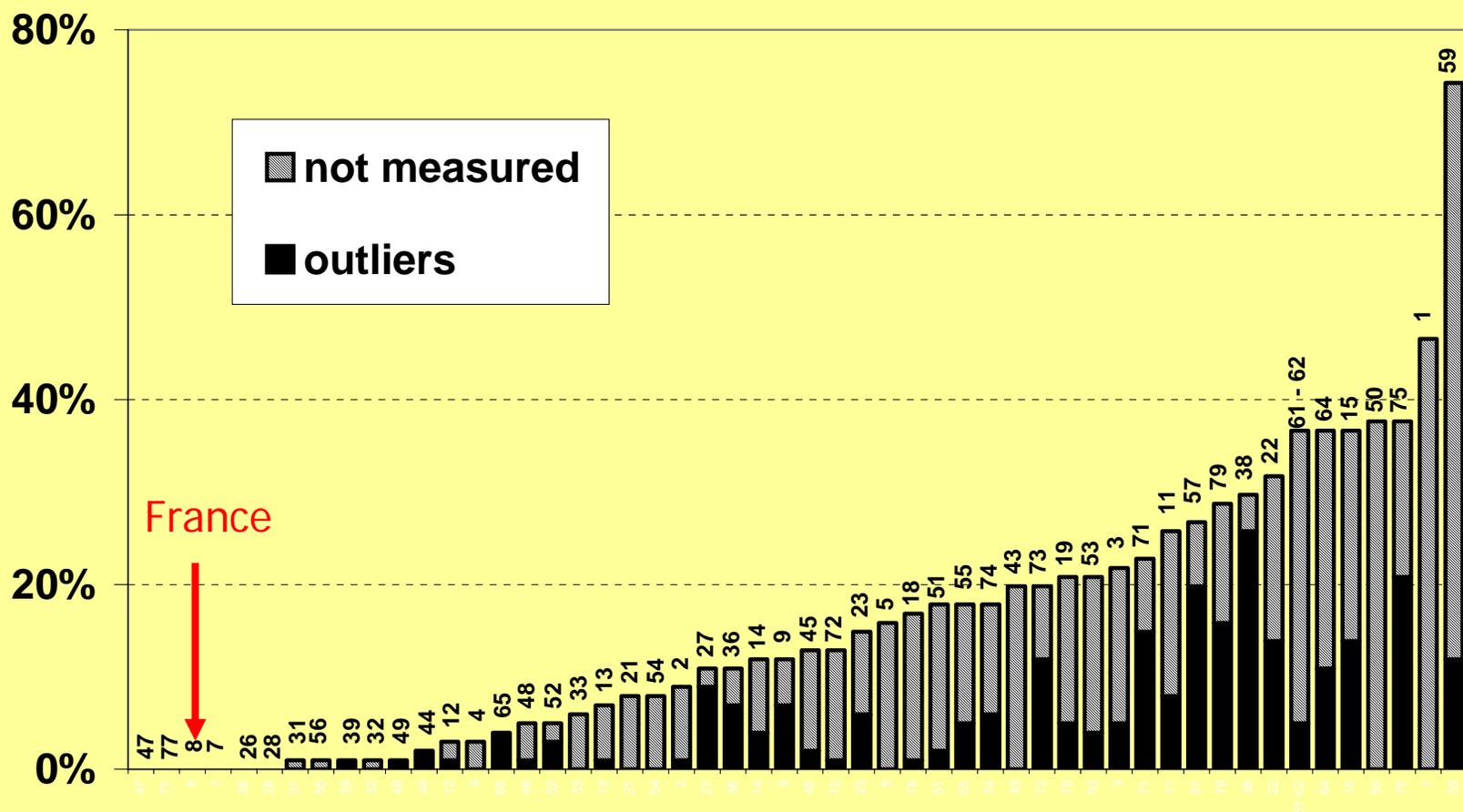
38 % des résultats n'ont pas atteint ces objectifs

Measured parameter	Acceptable range %		Data Quality Objective (DQO)	DQO used by EMEP
	WRT1	GAW		
Mandatory parameters				
pH	± 0.09 units	± 0.07 units	± 0.1 units	± 0.1 units
Conductivity	± 8%	± 7%	± 10%	± 15%
Calcium	± 7%	± 15%	± 15%	± 15%
Magnesium	± 7%	± 10%	± 15%	± 15%
Sodium	± 11%	± 10%	± 15%	± 15%
Potassium	± 7%	± 20%	± 15%	± 15%
Ammonium	± 12%	± 7%	± 15%	± 15%
Sulphate	± 7%	± 7%	± 10%	± 10%
Nitrate	± 11%	± 7%	± 15%	± 10%
Chloride	± 8%	± 10%	± 15%	± 15%
Aluminium	± 9%	-	± 15%	-
Alkalinity	± 70%	± 25%	± 25%	-
TDN	± 22%	-	± 20%	-
DOC	± 16%	-	± 20%	-
Other parameters				
Copper	± 5%	-	± 20%	-
Iron	± 25%	-	± 20%	-
Manganese	± 5%	-	± 20%	-
Silica	± 16%	-	± 20%	-
Phosphorus	± 10%	-	± 20%	-
Total Sulphur	± 6%	-	± 20%	-
Zinc	± 10%	-	± 20%	-
Others	-	-	± 20%	-

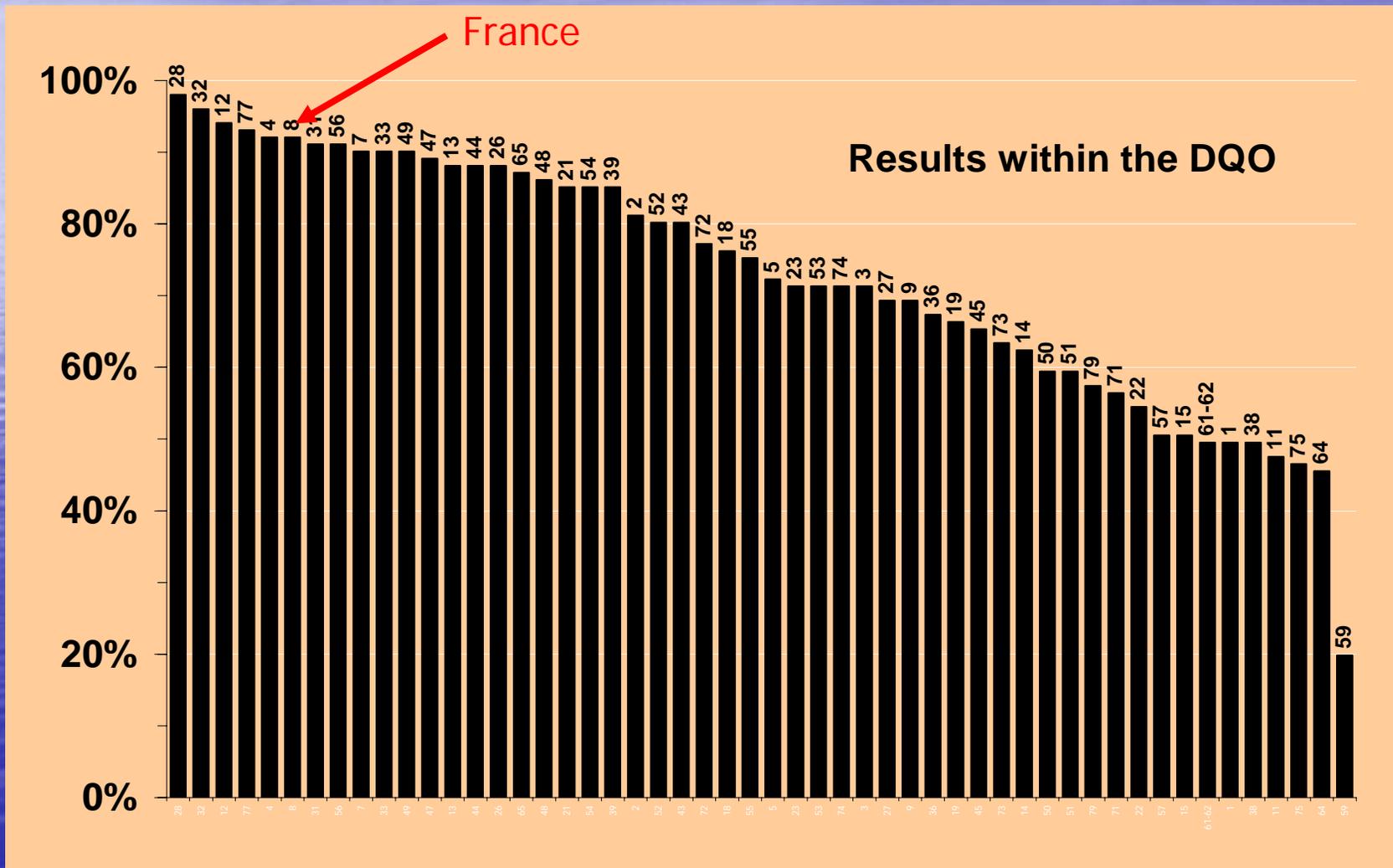
Analyse de la validité des méthodes analytiques par paramètre



Pourcentage de résultats manquants ou en dehors des limites



Pourcentage de résultats dans les limites des objectifs de qualité des données



Pratiques d'une procédure d'AQ interne

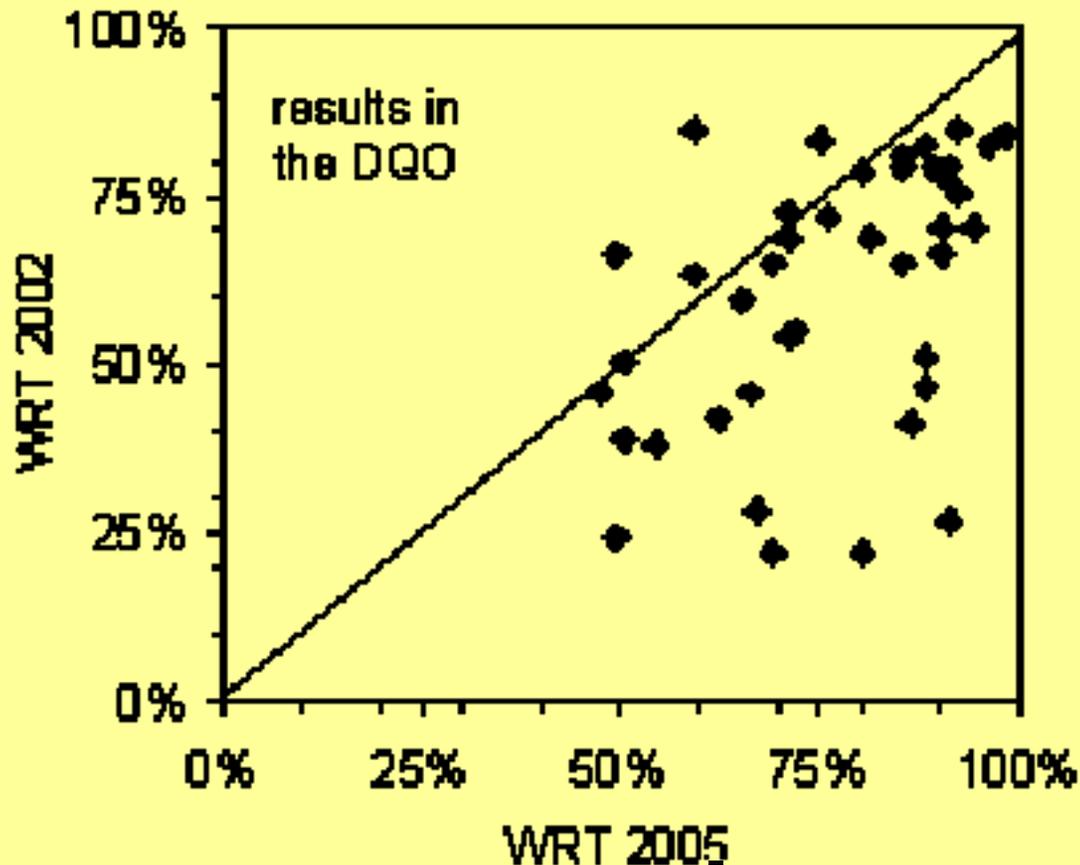
IQC procedure reported		pH Cond.	Ca ²⁺ Mg ²⁺	Na ⁺ K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	TDN	Alk.	DOC	Total
No IQC or no answer		49%	40%	42%	48%	39%	37%	39%	75%	50%	56%	45%
Control chart, only	C	51%	10%	12%	17%	16%	14%	14%	3%	42%	18%	20%
Blank chart, only	B	-	4%	2%	2%	4%	4%	4%	0%	0%	0%	2%
Certified reference material, only	R	-	10%	6%	0%	4%	4%	4%	0%	0%	0%	4%
Control chart & blank chart	C+B	-	2%	2%	12%	2%	2%	0%	16%	4%	12%	4%
Control chart & cert. material	C+R	-	19%	17%	8%	12%	16%	16%	0%	0%	9%	11%
Blank chart & cert. ref. material	B+R	-	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Control chart, blank chart & cert. ref. material	C+B +R	-	15%	19%	13%	24%	24%	24%	6%	4%	6%	14%

Comparaison du WRT 2005 avec WRT 2002

Missing+outliers

*missing results
outliers*

Meeting the DQO



both exercises

WRT 2005

7%

2%

5%

44%

Conclusions

- L'amélioration de la qualité analytique des dépôts atmosphériques et solutions de sol est un travail de longue haleine
- Seule un suivi régulier au niveau européen avec des inter-comparaisons entre laboratoires permet de maintenir la pression et conduit à une amélioration lente
- L'accompagnement des laboratoires les moins performants (Croatie, Slovaquie, Hongrie, Russie, ...), via le Grant Agreement « ONF-BFH » s'est révélé être très fructueux et motivant
- Ce travail profitera pleinement à la qualité du travail à réaliser dans le futur règlement LIFE+
- La France est en bonne place avec SGS Multilab