



## **CES ODATIS CO<sub>2</sub>/pH marin**

Application des matériaux de référence pour les mesures de pH<sub>T</sub>

Gaëlle Capitaine, Daniela Stoica, Séverine Demeyer, Paola Fiscaro

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

### Tampon TRIS-TRIS.HCl en matrice d'eau de mer artificielle de salinité 35

- Composition connue et facilement reproductible
- Préparation gravimétrique
- Pureté des composants contrôlée

Caractérisation avec le système primaire de mesure à trois températures

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

## Mesure du $\text{pH}_T$ du matériau de référence réalisée par spectrophotométrie par les différentes stations

### Traitement des résultats

Cette étude constitue une **comparaison interlaboratoires** sur le matériau de référence par la méthode spectrophotométrique de mesure de  $\text{pH}_T$

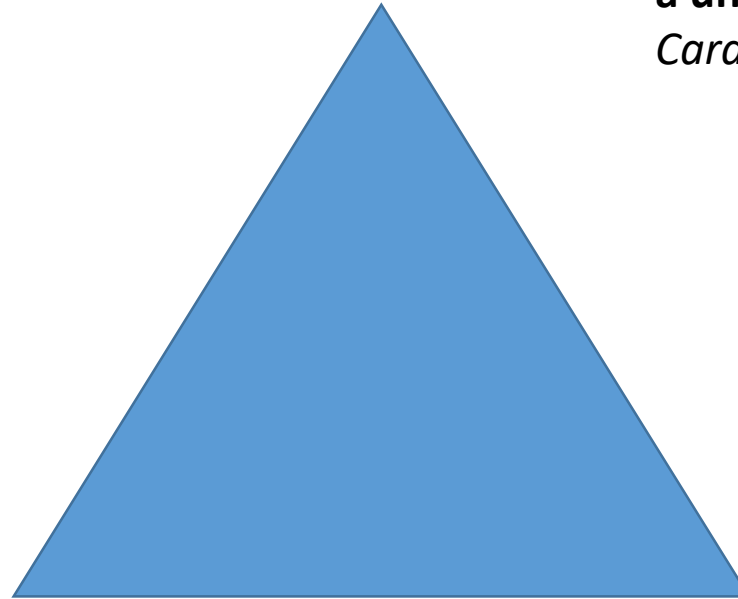


*Del Valls & Dickson (1998) ; Pratt (2014) ; Müller, et.al (2018)*

# LES TYPES DE COMPARAISONS INTERLABORATOIRES

**Matériau**

**Attribuer une valeur consensuelle  
à une caractéristique d'un objet**  
*Caractérisation d'un MRC*



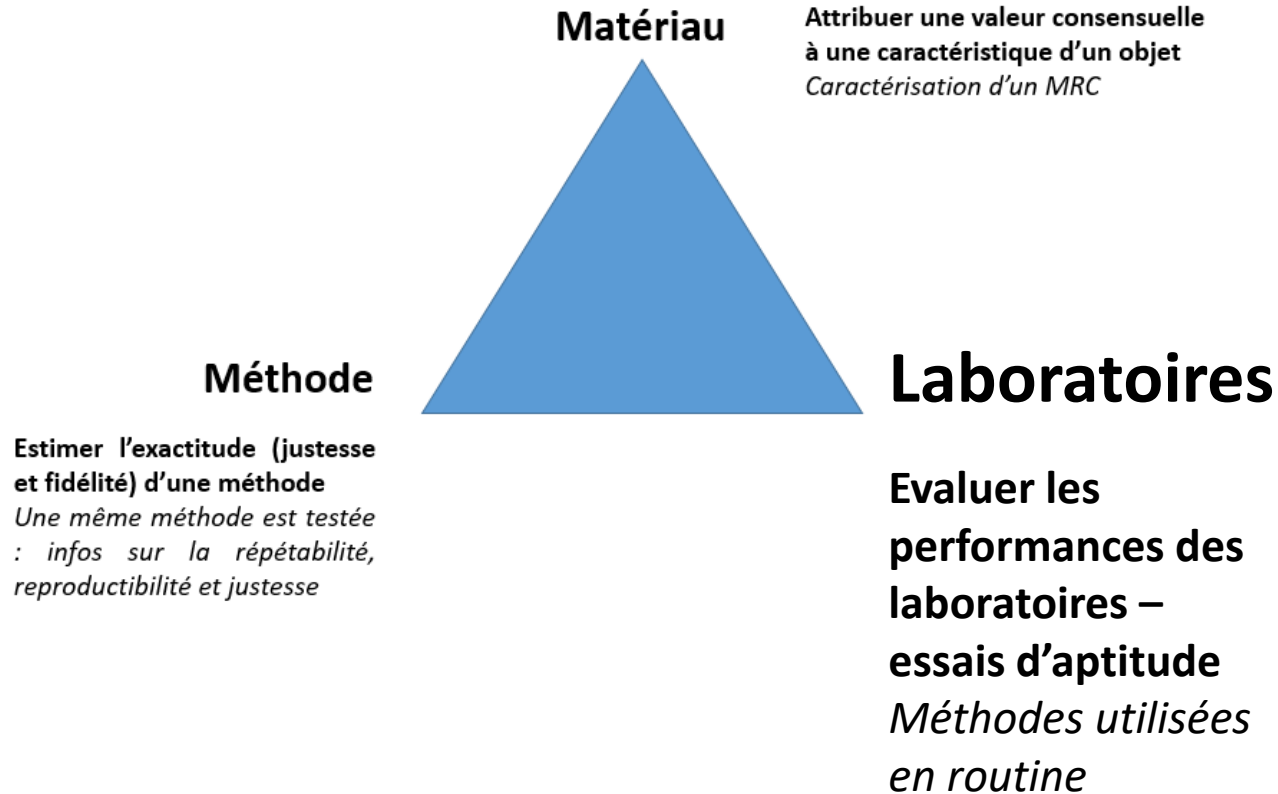
**Méthode**

**Estimer l'exactitude (justesse  
et fidélité) d'une méthode**  
*Une même méthode est testée :  
infos sur la répétabilité,  
reproductibilité et justesse*

**Laboratoires**

**Evaluer les performances des  
laboratoires – essais d'aptitude**  
*Méthodes utilisées en routine*

# LES TYPES DE COMPARAISONS INTERLABORATOIRES

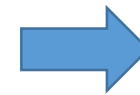


## Traitement statistique :

Z-score

$$z = (x - X) / s_p$$

|z-score| ≤ 2,0 est considéré comme acceptable



- Evaluation des performances
- Actions correctives
- Evaluation des résultats dans le temps

# LES TYPES DE COMPARAISONS INTERLABORATOIRES

## Matériau

Attribuer une valeur consensuelle  
à une caractéristique d'un objet  
*Caractérisation d'un MRC*

## Méthode

Estimer l'exactitude  
(justesse et fidélité)  
d'une méthode

*Une même méthode  
est testée : infos sur  
la répétabilité,  
reproductibilité et  
justesse*

## Laboratoires

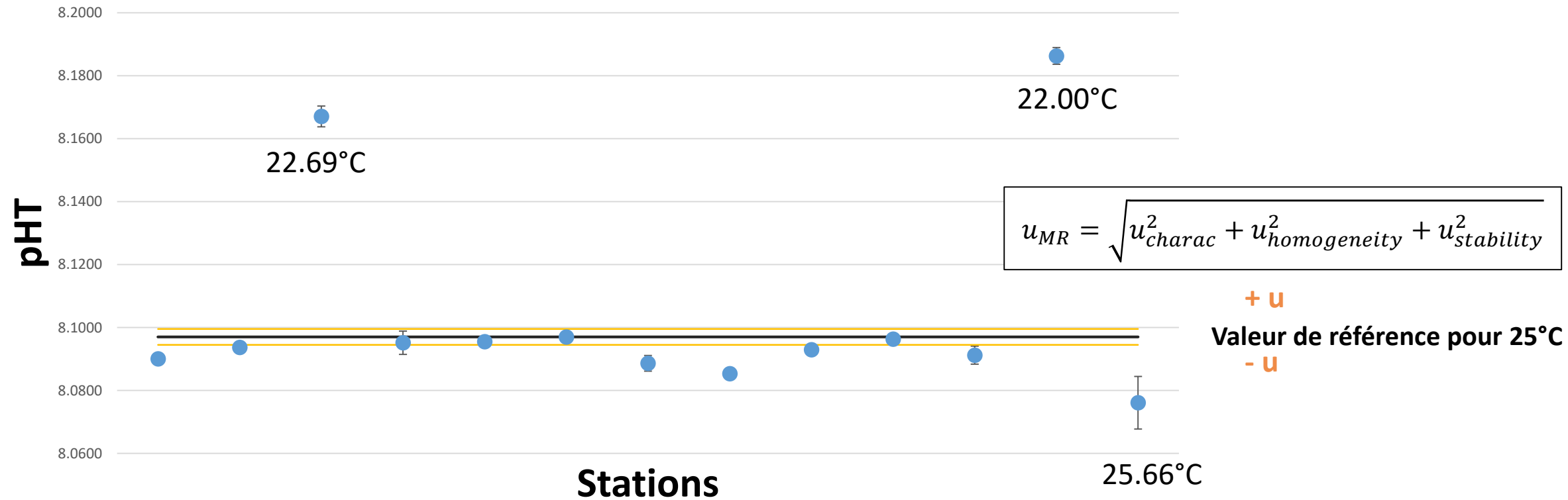
Evaluer les performances des  
laboratoires – essais d'aptitude  
*Méthodes utilisées en routine*

- Méthode de mesure et traitement des résultats harmonisés
- Informations sur :
  - La reproductibilité (12 laboratoires)
  - La répétabilité (3-4 mesures par laboratoire)
  - La **justesse** (biais par rapport à la valeur de référence du matériau)

↳ Intérêt d'avoir une  
valeur de référence

# RÉSULTATS BRUTS DE LA COMPARAISON

## Valeurs de pHT à la température de mesure



Températures de mesure différentes

→ pas exactement le même protocole a été mis en place par tous les participants

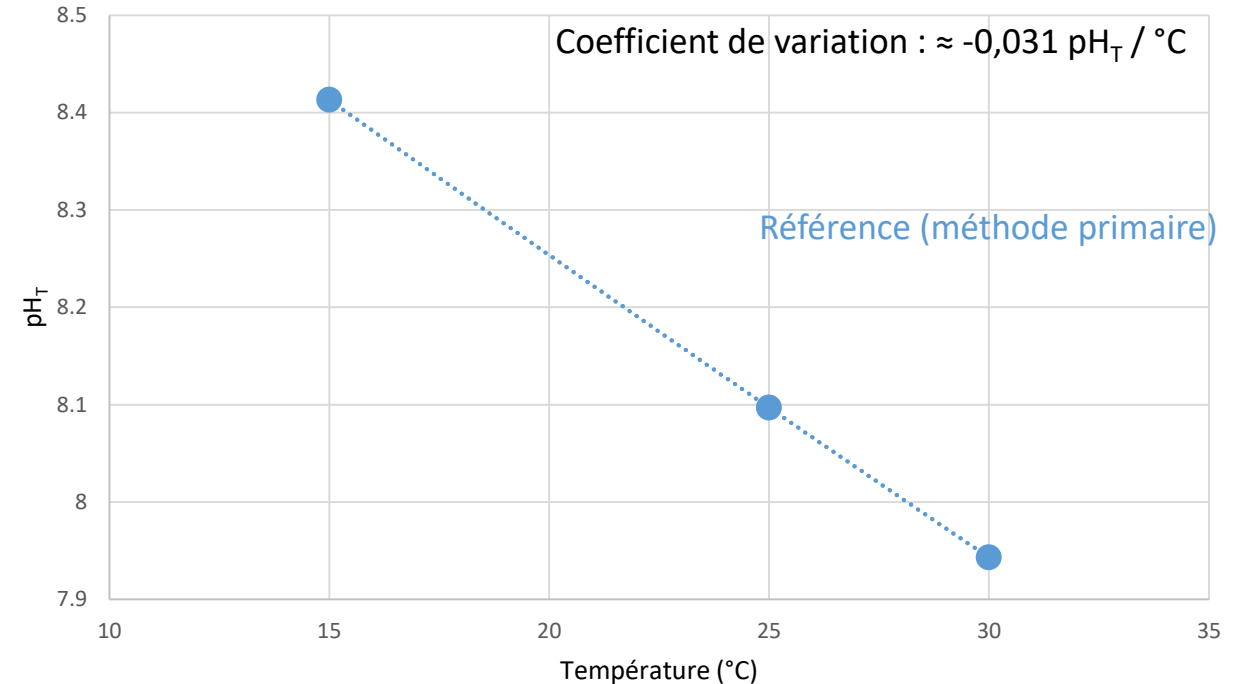
# MÉTHODE DE CORRECTION DES MESURES À 25°C

$\text{pH}_T$  mesuré par spectrophotométrie ramené à 25°C

Caractérisation à plusieurs températures :

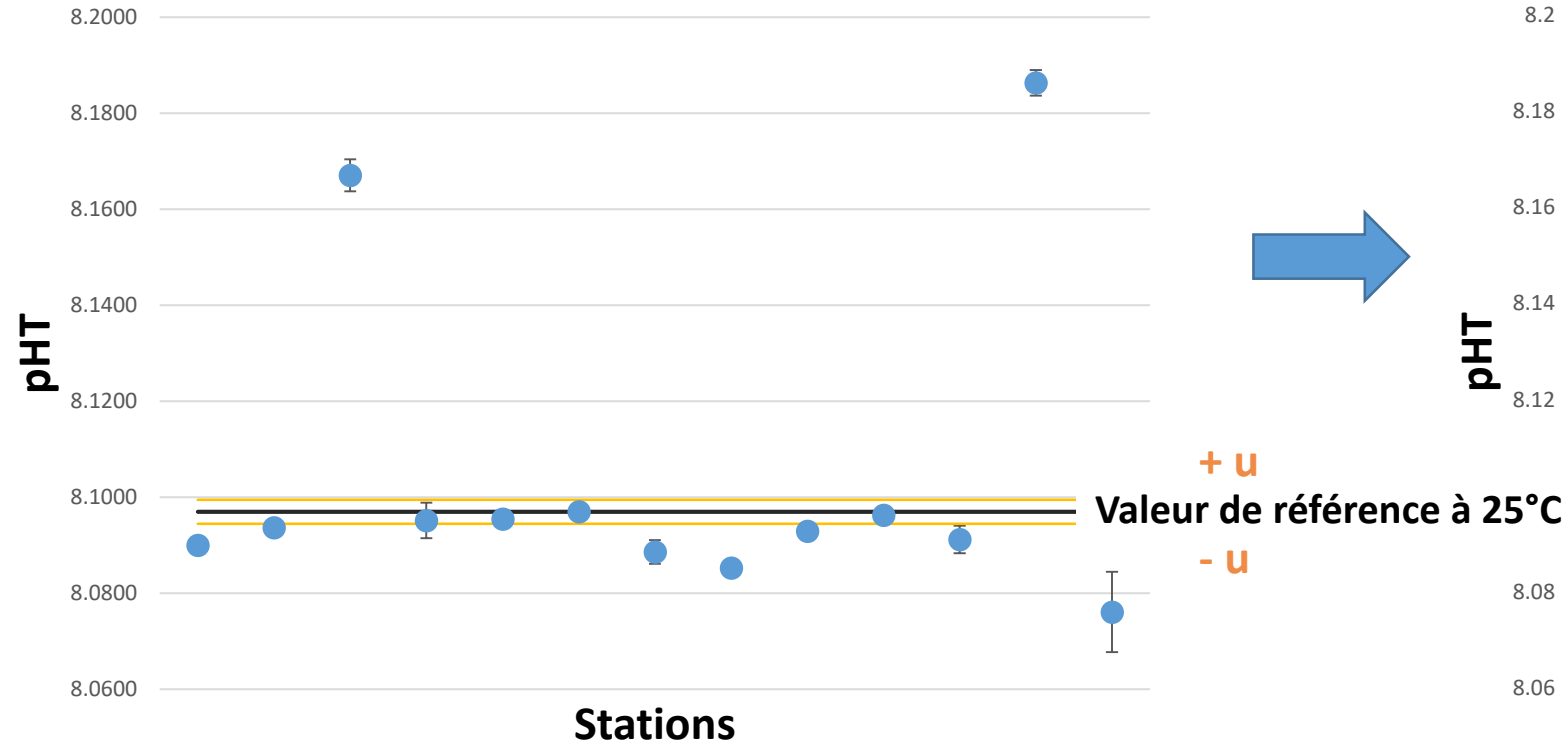
- Relation entre la température et le  $\text{pH}_T$

➔ Permet de ramener toutes les valeurs de  $\text{pH}_T$  à 25°C et donc de les comparer

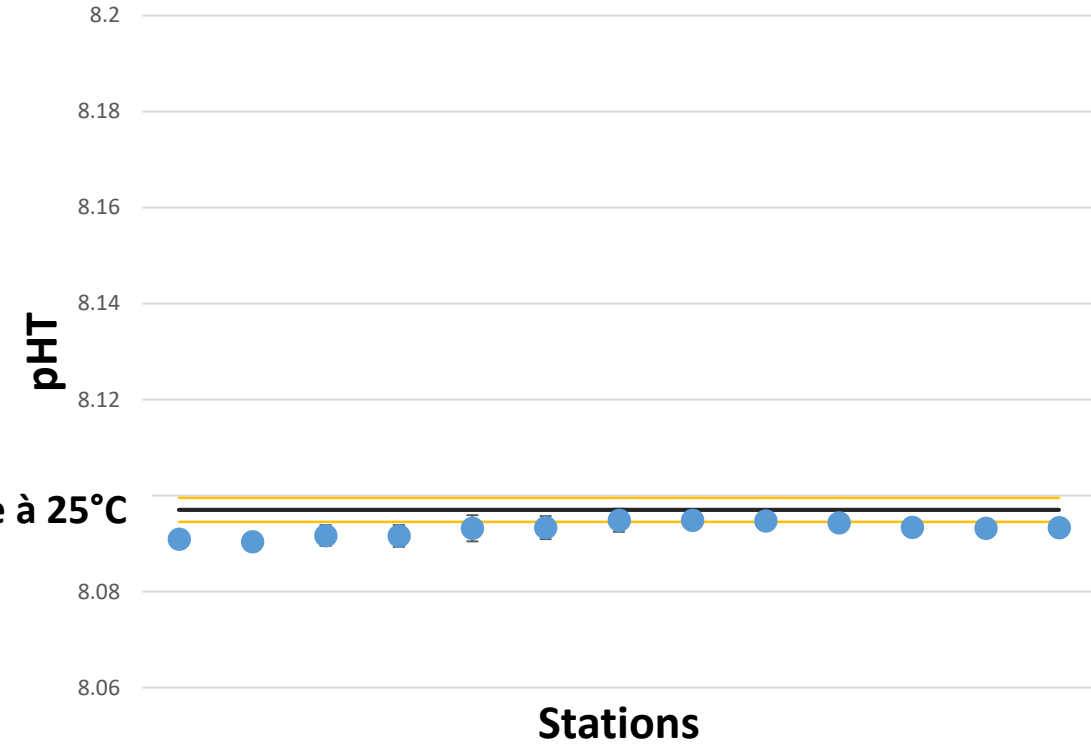


# RÉSULTATS CORRIGÉS À 25°C

Valeurs de pHT à la température de mesure



Valeurs de pHT corrigées à 25°C



→ Le traitement statistique des résultats nécessite une étape de correction pour ramener les valeurs de pHT mesurées à la même température



# ESTIMATION PRÉLIMINAIRE DES INCERTITUDES DE LA MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

A partir des données du réseau SOMLIT sur le MR (les 12 stations) : première estimation d'un bilan d'incertitude selon la norme **ISO 21748**

Lignes directrices relatives à l'utilisation d'estimations de la répétabilité, de la reproductibilité et de la justesse dans l'évaluation de l'incertitude de mesure

- Incertaince liée au biais de justesse :

$$\hat{\delta} = x_{ILC} - x_{ref} = -0.0044$$
$$u(\hat{\delta}) = 0.0035$$

- Incertainces liées à la répétabilité et à la reproductibilité :

$$s_R = 0.0037$$

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

$$u = \sqrt{u^2(\hat{\delta}) + s_R^2} = 0.0051$$
$$U = 0.0102$$

# CONCLUSIONS

- La participation à des **CIL** permet :
  - D'estimer l'**exactitude d'une méthode**
  - D'évaluer les **performances d'un laboratoire**

Il est nécessaire : - De bien définir le but de la comparaison (protocole à mettre en place) et le traitement statistique à appliquer  
- D'avoir une valeur de référence pour l'évaluation de la justesse

- Objectif de qualité des données pour la mesure du  $\text{pH}_T$  :
  - EOVS GOOS :  $\pm 0.005$
  - GOA-ON :  $\pm 0.003$  (k=1)

L'incertitude de la méthode est au minimum de 0.004 (k=1)

→ Besoin d'évaluer les autres sources d'incertitudes

**L'écart-type de répétabilité n'est pas une évaluation d'incertitude**