

NOTE TECHNIQUE N°5

Comparaison des résultats obtenus par ICP/MS avec les autres techniques d'analyse pour Fe, Ti et Hg

Ce document est diffusé à titre informatif et est basé sur des résultats et observations d'essais interlaboratoires d'A.G.L.A.E.

Mai 2015

Rédacteur : Ronan Charpentier

Association AGLAE
Parc des Pyramides
427 rue des Bourreliers
59320 Hallennes lez Haubourdin
☎ 03 20 16 91 40
contact@association-aglae.fr
www.association-aglae.fr



SOMMAIRE

PRESENTATION ET COMMENTAIRES

1. OBJECTIF DE L'ETUDE.....	3
2. DONNEES ET METHODE.....	3
3. RESULTATS & DISCUSSIONS	5
4. SYNTHESE	6

1. OBJECTIF DE L'ETUDE

Cette étude a pour objectif de vérifier s'il y a des écarts entre les résultats obtenus par ICP/MS et ceux obtenus avec les autres techniques d'analyses actuellement employées pour l'analyse du fer, du titane et du mercure sur eaux propres (eaux limpides de type eaux de distribution ou eaux embouteillées).

2. DONNEES ET METHODE

Méthode

Pour cette étude, les essais interlaboratoires d'aptitude mis en œuvre par l'Association depuis 2012 ont été retraités en séparant les résultats des participants selon les méthodes mises en œuvre. Pour le fer et le titane cela représente 7 essais. Pour Hg, cela concerne seulement 4 essais car avant 2013 le nombre de laboratoires mettant en œuvre l'ICP/MS était trop réduit.

Pour chaque essai, nous avons calculé la moyenne robuste selon chaque méthode d'analyse employée (algorithme A) puis nous avons comparé chaque moyenne à l'aide de leurs intervalles de confiance à 95% pour détecter s'il y avait un écart significatif lors de chaque essai.

Nous avons ensuite exploité les données tout essai confondu pour tester une tendance générale. Pour cela, nous avons calculé les justesses relatives de chaque méthode afin de s'affranchir des problèmes de variation des niveaux de concentration d'un essai à l'autre. Le but étant que les écarts entre méthodes ne soient pas masqués par les différences de concentration d'un essai à l'autre. Suite au retraitement des essais méthode par méthode, nous disposons pour chaque paramètre et pour chaque essai d'une moyenne m par méthode. Nous avons calculé la moyenne M des résultats toutes méthodes confondues et nous avons ensuite calculé le rapport entre la moyenne m de chaque méthode et la moyenne M pour avoir les justesses relatives. Nous avons ensuite effectué une ANOVA sur les justesses relatives m/M pour détecter s'il y a un écart significatif entre les méthodes.

Données (unité en $\mu\text{g/L}$)

Essai	Paramètre	Méthode	IC _{inf}	m	IC _{sup}	M	m/M	Effectif
15M3A.1	Fe	ICP/MS	96,4	98,8	101,2	97,2	1,016	36
		ICP/AES et ICP/OES	92,9	95,6	98,3		0,984	43
14M3A.2	Fe	ICP/MS	262,7	270,7	278,6	265,25	1,021	35
		ICP/AES et ICP/OES	254,7	259,8	264,9		0,979	38
14M3A.1	Fe	ICP/MS	87,2	90	92,9	89,05	1,011	30
		ICP/AES et ICP/OES	86,1	88,1	90,1		0,989	49
13M3A.3	Fe	ICP/MS	381,8	393,7	405,6	394,8	0,997	26
		ICP/AES et ICP/OES	388,2	395,9	403,5		1,003	46
13M3A.1	Fe	ICP/MS	549,7	562,7	575,7	556,45	1,011	25
		ICP/AES et ICP/OES	538,5	550,2	562		0,989	52
12M3A.3	Fe	ICP/MS	196,5	201,6	206,7	199,3	1,012	25
		ICP/AES et ICP/OES	193,3	197	200,7		0,988	69
12M3A.1	Fe	ICP/MS	445,9	474,8	503,7	477,4	0,995	16
		ICP/AES et ICP/OES	471,8	480	488,2		1,005	59

Essai	Paramètre	Méthode	IC _{inf}	m	IC _{sup}	M	m/M	Effectif
15M3A.1	Ti	ICP/MS	188,7	192,1	195,5	191,6	1,002	35
		ICP/AES et ICP/OES	187,6	191,2	194,7		0,998	19
14M3A.2	Ti	ICP/MS	92,4	94,3	96,2	93,2	1,012	33
		ICP/AES et ICP/OES	90,1	92,1	94,1		0,988	23
14M3A.1	Ti	ICP/MS	48,2	49,1	49,9	48,2	1,019	34
		ICP/AES et ICP/OES	45,9	47,2	48,6		0,981	22
13M3A.3	Ti	ICP/MS	272,9	279,5	286,1	280,2	0,998	28
		ICP/AES et ICP/OES	274,8	280,8	286,9		1,002	24
13M3A.1	Ti	ICP/MS	163,6	167,0	170,4	165,0	1,012	28
		ICP/AES et ICP/OES	157,9	163,0	168,0		0,988	25
12M3A.3	Ti	ICP/MS	24,2	25,1	26,0	24,1	1,043	27
		ICP/AES et ICP/OES	22,5	23,0	23,6		0,957	35
12M3A.1	Ti	ICP/MS	351,8	364,1	376,3	362,6	1,004	21
		ICP/AES et ICP/OES	353,8	361,2	368,5		0,996	33

Essai	Paramètre	Méthode	IC _{inf}	m	IC _{sup}	M	m/M	Effectif
15M3A.1	Hg	ICP/MS	0,708	0,864	1,02	0,909	0,951	8
		SAA	0,899	0,934	0,969		1,028	30
		SFA	0,897	0,929	0,96		1,022	30
14M3A.2	Hg	ICP/MS	2,23	2,633	3,037	2,710	0,972	10
		SAA	2,579	2,77	2,96		1,022	19
		SFA	2,604	2,726	2,847		1,006	34
14M3A.1	Hg	ICP/MS	0,431	0,526	0,621	0,563	0,935	9
		SAA	0,537	0,569	0,601		1,011	28
		SFA	0,563	0,594	0,625		1,055	28
13M3A.3	Hg	ICP/MS	1,612	1,852	2,092	1,802	1,028	9
		SAA	1,678	1,8	1,922		0,999	23
		SFA	1,674	1,753	1,832		0,973	28

3. RESULTATS & DISCUSSIONS

Fer

Essai	Paramètre	Méthode	Ecart significatif ?	Ecart absolu avec l'ICP/MS (en µg/L)	Ecart relatif (en %)	Méthode donnant les résultats les plus élevés
15M3A.1	Fe	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	-3,2	-3%	ICP/MS ↗
14M3A.2	Fe	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	-10,8	-4%	ICP/MS ↗
14M3A.1	Fe	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	-1,9	-2%	ICP/MS ↗
13M3A.3	Fe	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	+2,1	+1%	ICP/AES et ICP/OES ↗
13M3A.1	Fe	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	-12,5	-2%	ICP/MS ↗
12M3A.3	Fe	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	-4,6	-2%	ICP/MS ↗
12M3A.1	Fe	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	+5,2	+1%	ICP/AES et ICP/OES ↗

Conclusion : l'écart lors de chaque essai n'apparaît pas significatif au risque d'erreur de 5%. Cet écart entre l'ICP/AES (ou ICP/OES) et l'ICP/MS est en moyenne de 1,8%. Cependant, on note que les résultats obtenus par ICP/MS sont plus élevés pour 5 essais sur 7. L'ANOVA montre que cette tendance est statistiquement significative au risque d'erreur de 1%.

Titane

Essai	Paramètre	Méthode	Ecart significatif ?	Ecart absolu avec l'ICP/MS (en µg/L)	Ecart relatif (en %)	Méthode donnant les résultats les plus élevés
15M3A.1	Ti	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	-0,9	-0,5%	ICP/MS ↗
14M3A.2	Ti	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	-2,2	-2,3%	ICP/MS ↗
14M3A.1	Ti	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	-1,8	-3,9%	ICP/MS ↗
13M3A.3	Ti	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	+1,3	+0,5%	ICP/AES et ICP/OES ↗
13M3A.1	Ti	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	-4,0	-2,5%	ICP/MS ↗
12M3A.3	Ti	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	-2,1	-9,0%	ICP/MS ↗
12M3A.1	Ti	ICP/MS ICP/AES et ICP/OES	non	-2,9	-0,8%	ICP/MS ↗

Conclusion : l'écart lors de chaque essai n'apparaît pas significatif au risque d'erreur de 5%. Cet écart entre l'ICP/AES (ou ICP/OES) et l'ICP/MS est en moyenne de 2,6%. Cependant, on note que les résultats obtenus par ICP/MS sont plus élevés lors de 6 essais sur 7. L'ANOVA montre que cette tendance est statistiquement significative au risque d'erreur de 1%.

Mercure

Essai	Paramètre	Méthode	Ecart significatif ?	Ecart absolu avec l'ICP/MS (en µg/L)	Ecart relatif (en %)	Méthode donnant les résultats les plus élevés
15M3A.1	Hg	ICP/MS	non	0,07	8,1%	SAA ↗
		SAA		0,06	7,4%	
14M3A.2	Hg	ICP/MS	non	0,14	5,2%	SAA ↗
		SAA		0,09	3,5%	
14M3A.1	Hg	ICP/MS	non	0,04	8,1%	SFA ↗
		SFA		0,07	12,9%	
13M3A.3	Hg	ICP/MS	non	-0,05	-2,8%	ICP/MS ↗
		SAA		-0,10	-5,3%	

Conclusion : l'écart lors de chaque essai n'apparaît pas significatif au risque d'erreur de 5%. Cet écart entre l'ICP/MS et les autres méthodes (SAA et SFA) est en moyenne de 4,6%. Les résultats obtenus par ICP/MS sont plus bas que les autres dans 3 cas sur 4. Cependant, cet écart global n'apparaît pas statistiquement significatif. Cette tendance demanderait à être confirmée sur un plus grand nombre d'essais.

4. SYNTHÈSE

Aucun écart significatif n'a été observé lors des essais mis en œuvre depuis 2012 entre les résultats obtenus par ICP/MS et ceux obtenus par d'autres méthodes pour l'analyse de Fe, Ti et Hg sur eaux propres. En revanche, pour Fe et Ti, nous avons observé une tendance statistiquement significative à l'obtention de résultats plus élevés en ICP/MS qu'en ICP/AES (ou ICP/OES). Les résultats par ICP/MS étant en moyenne plus élevés de 1,8% pour Fe et 2,6% pour Ti.