

Quel crédit accorder aux résultats obtenus en ANALYSE DE TRACES

A. LAMOTTE, Directeur du Service Central d'Analyses
CNRS (LYON - VERNAISON)

L'analyse est une nécessité pour le **CHERCHEUR**, le **PRODUCTEUR** et le **CONSOMMATEUR**. Les producteurs - grands groupes industriels, PME ou PMI - et les consommateurs - collectivités locales, organismes privés et publics ou individus - sont de plus en plus demandeurs d'informations analytiques, chimiques ou physicochimiques, dignes de confiance. Les chercheurs, de tous les domaines et de toutes les disciplines, ont besoin d'analyses de plus en plus complexes et fines. Le contrôle de l'environnement, l'amélioration de la qualité de la vie, l'établissement d'un diagnostic, les transactions commerciales, les expertises judiciaires, ... dépendent fortement de résultats analytiques fiables. L'analyse est encore souvent considérée comme un "mal nécessaire" mais l'analyste, avec l'évolution actuelle des Sciences et des Techniques, doit devenir le partenaire indispensable à tous.

Quelles sont les orientations actuelles en ANALYSE CHIMIQUE ?

- **EVOLUTION** vers la diversité et la complexité des problèmes posés avec pour conséquence le développement de techniques de plus en plus sophistiquées conduites par des spécialistes de plus en plus qualifiés.

- **ORIENTATION** vers une demande de recherche de traces de plus en plus faibles de substances, avec pour conséquences une remise en cause des protocoles établis et une remise en question des résultats obtenus antérieurement.

- **INTRODUCTION** de plus en plus poussée de l'automatisation, de la robotisation et de la gestion des résultats par des systèmes experts, avec pour conséquences des changements dans la formation des analystes.

- **DEVELOPPEMENT** d'une recherche méthodologique et technologique pluridisciplinaire, avec pour conséquence une réorganisation du marché de l'instrumentation analytique.

- **AUGMENTATION** prévisible de la demande avec l'ouverture du marché unique européen en 1993, avec pour conséquences la mise en place de programmes d'Assurance Qualité et la nécessité d'obtenir des accréditations à l'échelle européenne.

Avant de parler des problèmes spécifiques à l'ANALYSE DE TRACES, il est nécessaire de préciser un certain nombre de termes pour les non spécialistes.

I - Qu'est-ce qu'une ANALYSE ? (document n°1)

Ce n'est pas une simple mesure qui permet de dire si une espèce est présente ou non dans un échantillon, d'identifier les éléments ou substances présentes ou de les quantifier. Ce n'est donc pas uniquement répondre aux questions OUI, NON, QUOI, COMBIEN, OU, COMMENT. Ce n'est pas seulement savoir pratiquer les étapes signalées entre la prise en charge de l'échantillon et l'obtention de données.

Le rôle de l'analyste est beaucoup plus vaste, il va de l'échantillonnage - **ETAPE TRES DIFFICILE**, surtout, **DANS LE DOMAINE DE L'ENVIRONNEMENT** - jusqu'au traitement des données et à l'interprétation des résultats.

2 - Quels sont les domaines couverts par l'analyse ? (document n°2)

Tout ce qui existe est concerné par l'analyse : l'humain et l'animal avec la santé ; l'environnement avec l'atmosphère, la mer, le sol, le végétal,... ; la production industrielle et agricole, la recherche,...

Les échantillons étant très diversifiés, les techniques mises en oeuvre sont très variées en fonction des espèces dosées et les connaissances des analystes doivent être pluridisciplinaires pour les généralistes et de très haut niveau pour les spécialistes. La variété des techniques qu'il est possible de mettre en oeuvre est très impressionnante.

3 - Qu'est ce que le DOSAGE DE TRACES ? (documents n° 3, 4 et 5)

Il ne faut pas confondre la MICROANALYSE, c'est-à-dire le dosage d'espèces (substances ou éléments) dans de très faibles quantités d'échantillons et l'analyse de TRACES, c'est-à-dire le dosage de très faibles quantités de ces espèces dans un échantillon. Cependant, il est très important de prendre en compte le rapport entre la quantité d'espèce à doser et la quantité d'échantillon prélevé. En effet, si il est devenu très courant de doser des éléments ou des composants au niveau de la p.p.m. (partie par million), les problèmes techniques sont très différents lorsque nous dosons :

- 1 gramme dans une tonne,
- 1 milligramme dans un kilogramme,
- 1 microgramme dans un gramme,
- 1 nanogramme dans un milligramme.

Les moyens à mettre en oeuvre et les protocoles expérimentaux doivent être adaptés à chaque type d'analyse.

Le domaine d'application de l'analyse des traces est varié ; nous en donnons quelques exemples ci-après et dans le document n°4 :

- Caractérisation de matériaux ultra-purs pour des technologies avancées ;
- Etablissement de limites de tolérance sérieuses pour les polluants ;
- Analyses d'échantillons géologiques et célestes ;
- Détermination de la répartition et de l'abondance de constituants à l'état de traces pour effectivement utiliser les ressources des océans ;
- Etudes physiques et chimiques des semi-conducteurs ;
- Elucider le rôle des traces de métaux dans les fonctions biologiques ;
- Déterminer les mécanismes par lesquels les métaux lourds induisent la toxicité.

Pourquoi des PROBLEMES EN ANALYSE DE TRACES ?

L'objectif de tout analyste est d'obtenir des résultats précis et exacts. L'analyse de traces est une analyse très difficile mais les bons laboratoires correctement équipés et disposant de personnel compétent savent la faire. Mais alors, pourquoi mon interrogation au sujet de la valeur des résultats obtenus ?

Il suffit de lire les résultats d'une campagne interlaboratoire organisée parmi les meilleurs laboratoires européens (document n°5). Il suffit de voir l'évolution de la teneur en chrome dans le sang ou du cuivre dans l'eau de mer au cours des années ; cette évolution est liée à l'analyse et non aux milieux concernés (document n° 6).

Les erreurs proviennent surtout du fait que les laboratoires extrapolent en analyse de traces les méthodologies utilisées en analyses classiques. Pour effectuer des dosages de traces il y a quatre conditions à remplir.

a) disposer de techniques suffisamment sensibles pour atteindre, dans de bonnes conditions, le niveau de détection souhaité. Il existe de plus en plus de techniques très sensibles mais elles nécessitent des équipements de plus en plus sophistiqués et de plus en plus coûteux à l'achat et en fonctionnement. Dans ces conditions peu de laboratoires peuvent les acquérir et les autres travaillent dans la zone de détection minimum d'appareils pas suffisamment performants ; les résultats ainsi obtenus ne sont en général pas exploitables valablement. Avec de tels appareils il faut préconcentrer les espèces à analyser pour avoir des résultats utilisables ; mais alors ce prétraitement des échantillons nécessite une bonne connaissance de la chimie et de longues manipulations sources d'erreurs importantes.

Chacun doit adapter ses achats d'équipements à l'objectif recherché et principalement aux teneurs à déterminer et aux précisions souhaitées.

b) disposer de méthodologies où les interférences sont éliminées vis-à-vis de l'espèce à analyser. Il y a toute une stratégie à élaborer propre à l'analyse à effectuer. Il faut mettre en oeuvre toutes les techniques de séparation, extraction, centrifugation... permettant d'isoler l'espèce à doser dans un état permettant d'exploiter au mieux la technique de mesure. Les erreurs sont possibles à tous les niveaux de l'analyse (documents n° 7 et n° 8).

c) obtenir des résultats précis grâce à un bon choix de l'ensemble : analyste + équipement + méthodologie. Pour atteindre cet objectif il faut minimiser les erreurs aléatoires en minimisant les erreurs humaines par l'automatisation et la robotisation de certaines tâches. L'optimisation des conditions expérimentales, l'utilisation de plans d'expérience, le traitement statistique des résultats,... la chimométrie d'une manière générale doivent se développer avec l'utilisation des microordinateurs.

d) obtenir des résultats exacts est l'objectif le plus difficile à atteindre en analyse de traces. Les sources d'erreurs systématiques sont nombreuses à toutes les étapes de l'analyse. L'analyste manque très souvent de matériaux de référence et il doit utiliser d'autres moyens pour contrôler l'exactitude de ses résultats :

- Utilisation de matériaux de référence (standards) ;
- Comparaisons interlaboratoires ;
- Utilisation de procédés à étapes multiples faciles à contrôler ;
- Evaluations statistiques.

CONCLUSIONS

Ce ne sont pas des conclusions mais des recommandations pour ceux qui réalisent des analyses de TRACES et ULTRATRACES et aussi pour ceux qui en utilisent les RESULTATS.

Cet ANALYSTE doit plus être un GENERALISTE que le grand SPECIALISTE d'une technique, la plus sensible soit-elle.

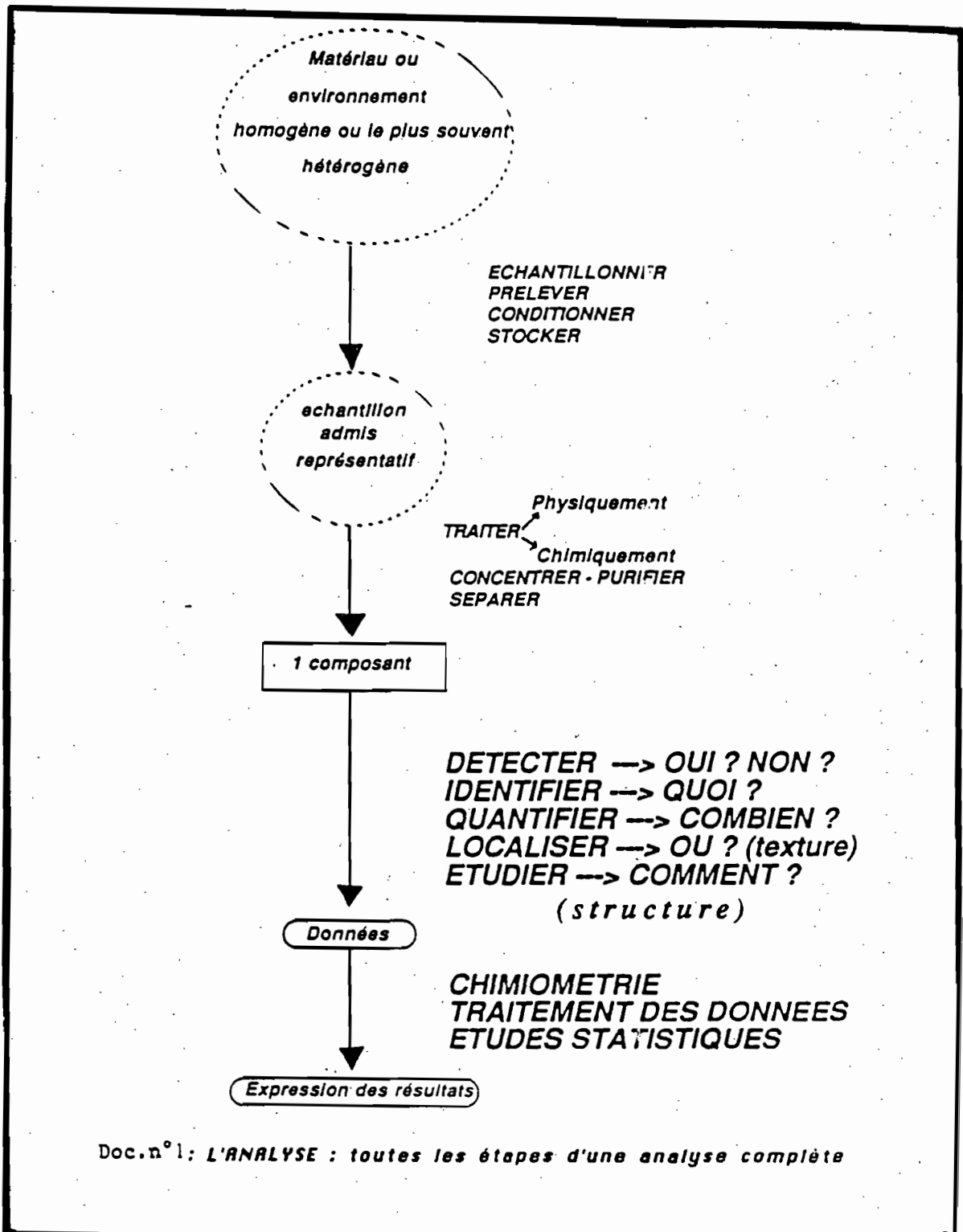
Cet ANALYSTE doit avoir des connaissances importantes en chimie pour **ELABORER** la **STRATEGIE** adaptée au problème.

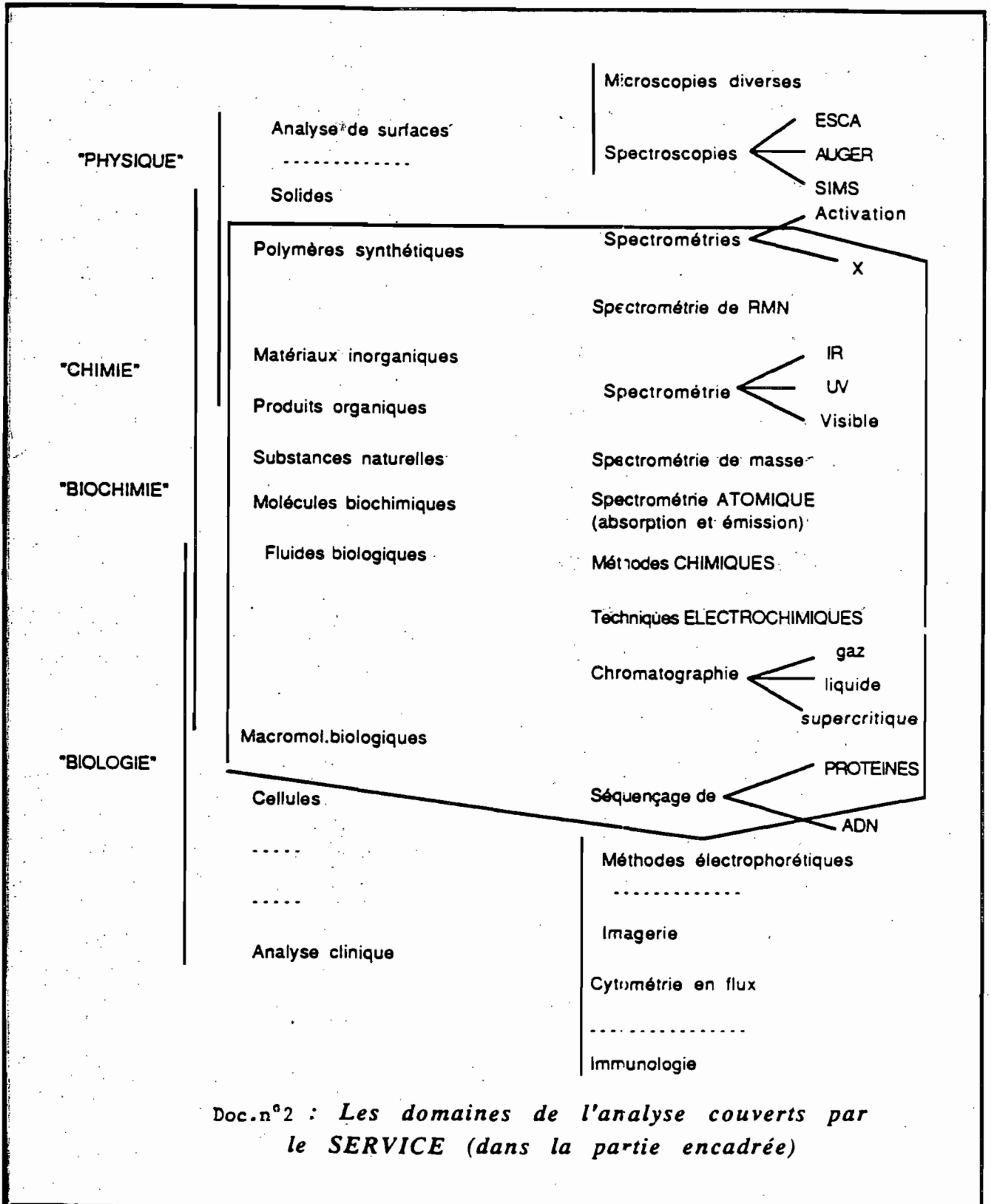
Cet ANALYSTE doit avoir les moyens à la hauteur de son objectif.

Cet ANALYSTE, pour lui-même et pour ses clients, chercheurs ou producteurs, doit connaître le degré de confiance avec lequel il donne un résultat. Il est préférable de rendre 50 ± 5 ppm que 51,3 ou même 51 ppm. Une règle qui est une estimation et non une loi a été proposée par HORWITZ et est admise pour situer la précision des résultats en fonction de la concentration des espèces dosées (document n°9).

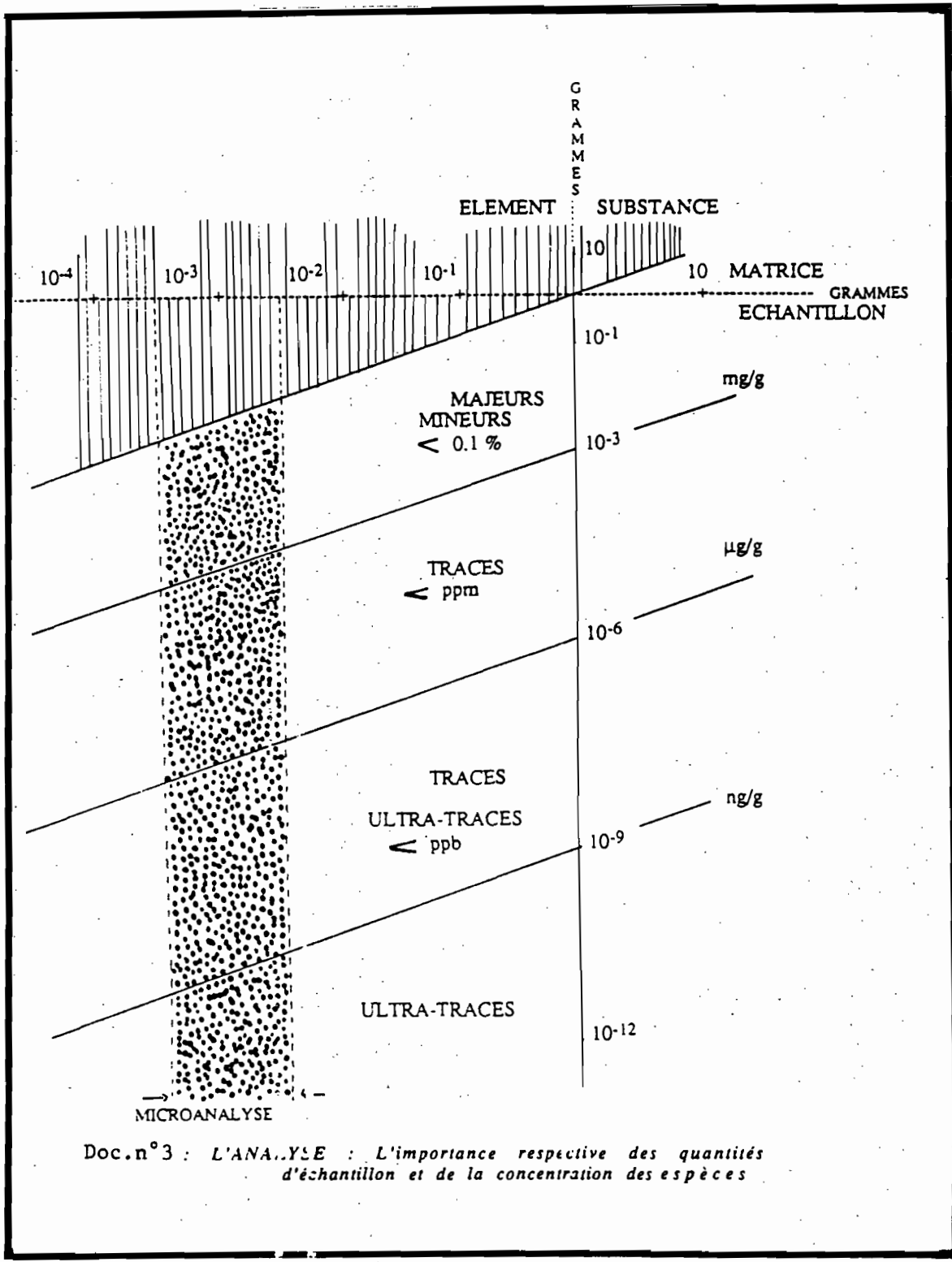
Cet ANALYSTE doit utiliser des **MATERIAUX** de **REFERENCE** (BCR, NBS,...) et doit se confronter aux autres laboratoires dans des campagnes interlaboratoires nationales et surtout internationales.

Cet ANALYSTE doit être sûr des résultats qu'il obtient mais rester **MODESTE** et **CRITIQUE** quand il les exprime.

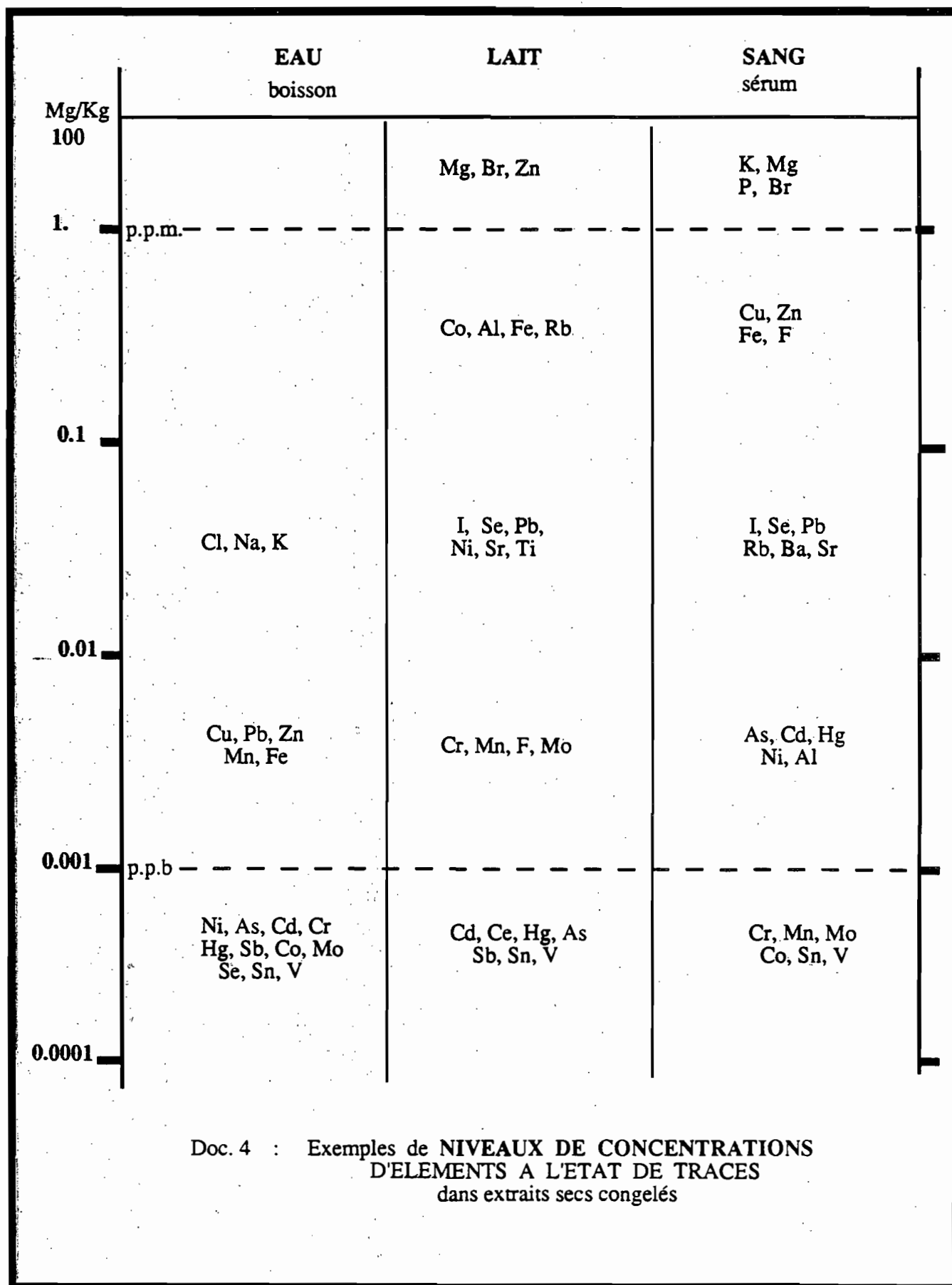




Doc.n°2 : Les domaines de l'analyse couverts par le SERVICE (dans la partie encadrée)

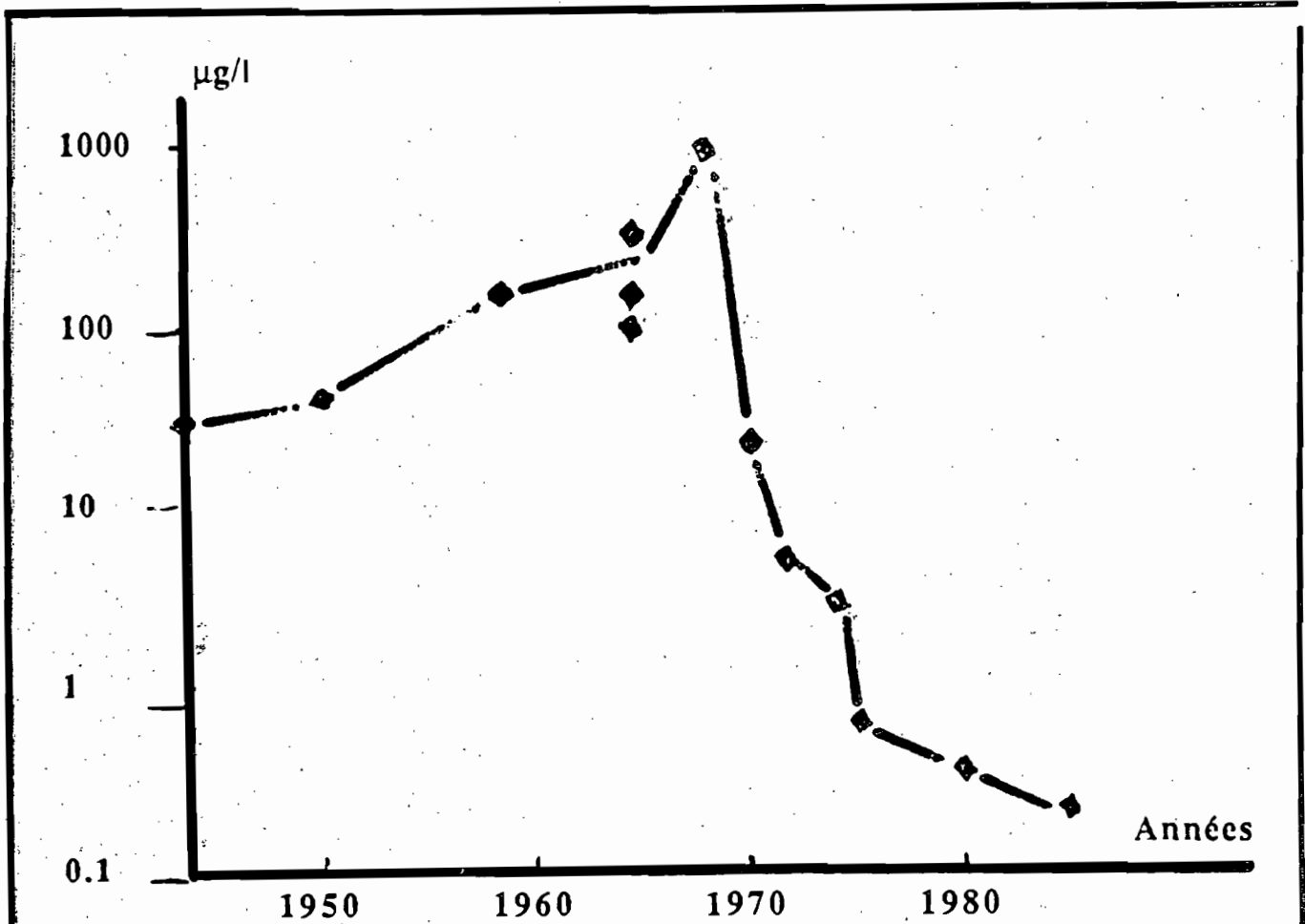


Doc.n°3 : L'ANALYSE : L'importance respective des quantités d'échantillon et de la concentration des espèces

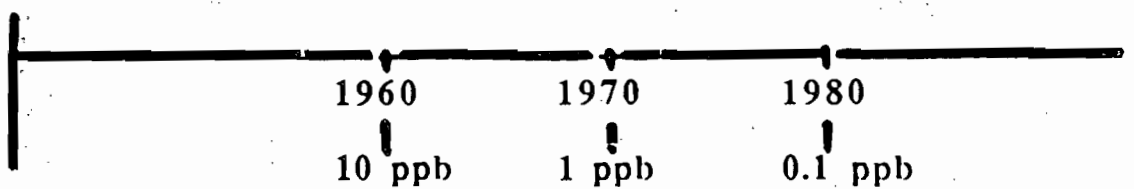


COMPOSES	VALEUR TROUVEE (mg/Kg)	
	plus basse valeur	plus haute valeur
H C B	0.001	0.22
H C H	0.009	0.60
H C B	0.00114	0.18
D D E	0.0043	0.47
D D T	0.003	0.24
H C H	0.01	0.13
H E P O	0.001	0.13
Dieldrin	0.01	0.104
D D T	0.005	0.36
Cd	0.4	4.500
Hg	0.6	42
Pb	68	5.500
Cu	470	9.257

Doc. 5 : Dosage de pesticides et d'éléments introduits dans une poudre de lait
Résultats d'une campagne interlaboratoire



Dosage du chrome dans le sang

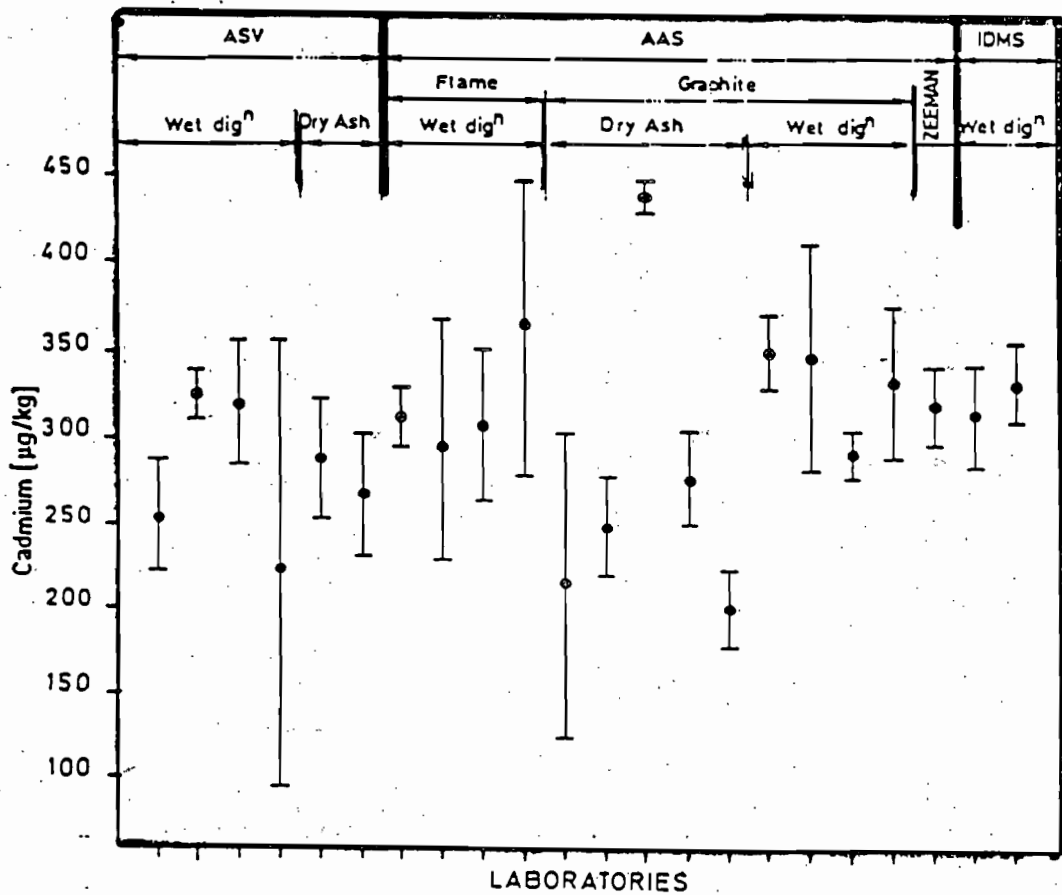


Dosage du cuivre dans l'eau de mer

Doc.n°6 - EVOLUTION DES RESULTATS EN ANALYSE DE TRACES
OBTENUS AU COURS DU TEMPS

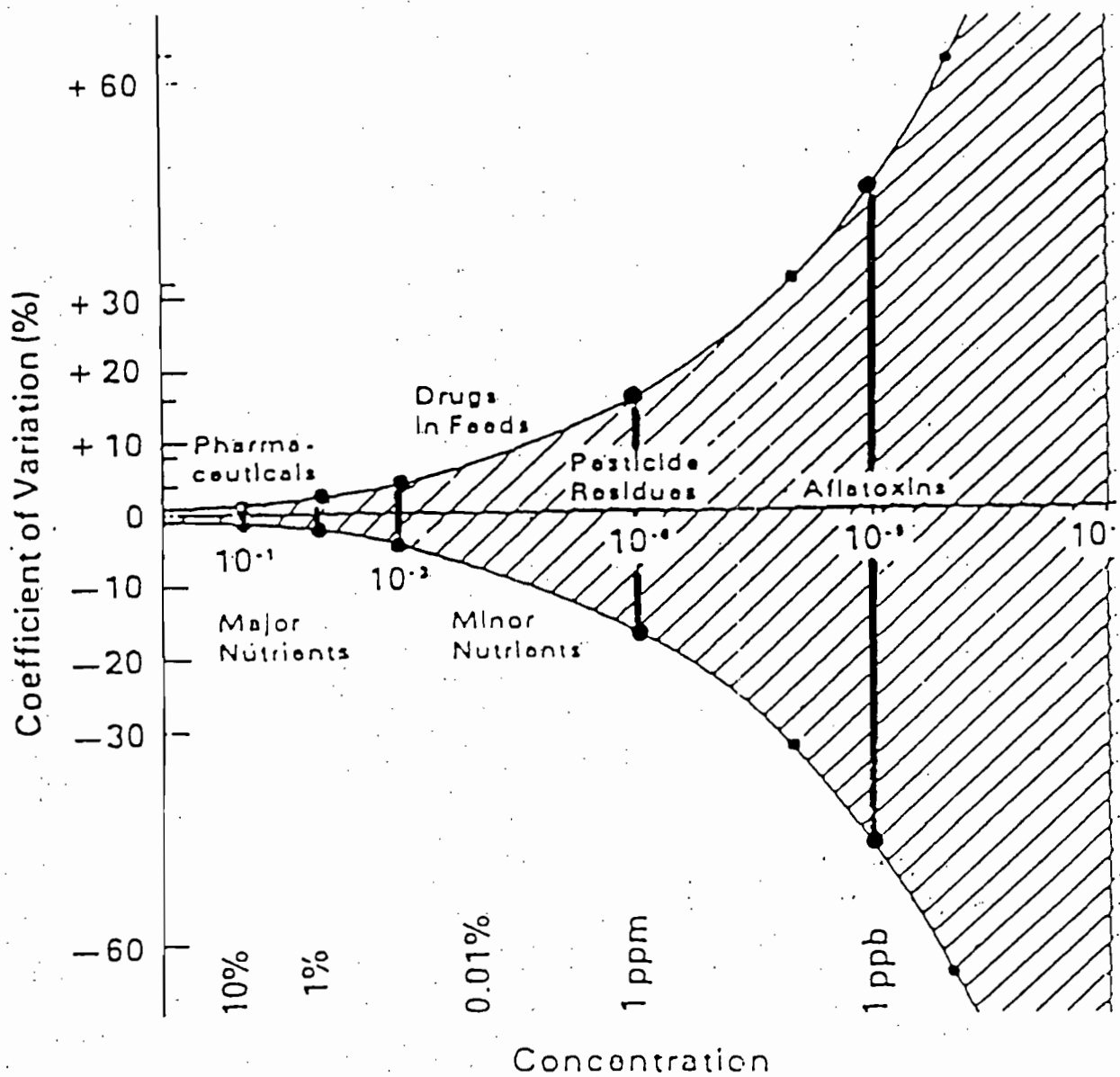
Doc. n°7 : Importance des erreurs au cours de l'analyse

ETAPE DE L'ANALYSE	TYPE D'ERREUR CONTAMINATION	ADSORPTION ET DESORPTION	VOLATILISATION	INTERFERENCES
ECHANTILLONNAGE ET STOCKAGE	+ + +	- -	-	+ -
ATTAQUE ET PREPARATION DE L'ECHANTILLON	+ + +	-	- - -	+ + - -
SEPARATION ET PRECONCENTRATION	+ +	- - -	-	+ + + - - -
MESURAGE	+	-	- -	+ + + - - -



Doc. n°8 : Résultats d'une campagne interlaboratoire (document BCR)
 Dosage du cadmium dans le foie de boeuf. Traitement des échantillons par voies humides ou sèches. Mesures par spectrométrie d'absorption atomique AAS, par polarographie ASV ou spectrométrie de masse IDMS.

Incertitudes sur les résultats et Concentrations des espèces dosées



$$CV(\%) = 2 \cdot (1 - 0,5 \log C)$$