

direction de l'environnement et de l'aménagement littoral  
département écologie côtière  
laboratoire eutrophisation et bioaccumulation

Alain Aminot

mars 2001 - R.INT.DEL/EC/EB 2001-AA-RNO

**lframer**

---

## résultats de l'intercomparaison des laboratoires antillais (2000-2001)

salinité et nutriments (nitrate, nitrite,  
ammonium, phosphate)



**RÉSEAU NATIONAL D'OBSERVATION**

**RÉSULTATS DE L'INTERCOMPARAISON DES  
LABORATOIRES ANTILLAIS**

**(2000-2001)**

---

**Salinité et nutriments (nitrate, nitrite, ammonium, phosphate)**

---

**Alain Aminot**

*IFREMER - Brest, Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral, Département  
Écologie Côtière, Laboratoire Eutrophisation et Bioaccumulation,*

*B.P. 70, 29280 Plouzané*

---

Mars 2001





## 1 INTRODUCTION

Dans le cadre de l'extension du RNO aux Antilles, un exercice d'intercomparaison des laboratoires pressentis pour effectuer les analyses du volet « hydrologie » a été organisé par l'IFREMER fin 2000-début 2001.

L'exercice comportait l'analyse de cinq paramètres : salinité, nitrate, nitrite, ammonium et phosphate. Chacun des paramètres devait être analysé à deux niveaux de concentration. Les participants étaient au nombre de 3. Chaque laboratoire a reçu deux flacons de 250 ml pour la salinité et huit flacons de 150 ml pour les nutriments (un flacon par paramètre et par niveau).

Les laboratoires étaient informés qu'ils devaient analyser les échantillons dans un délai de six semaines environ après réception, ce qui limitait les risques de dérive potentielle des concentrations pouvant provenir d'une instabilité accidentelle des échantillons. L'expédition a été effectuée au début décembre 2000, ce qui a permis une mise à disposition des échantillons dans les laboratoires pour la fin décembre.

Ce rapport analyse les résultats de l'exercice et présente une interprétation de ceux-ci.

## 2 NATURE DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons ont été préparés à l'IFREMER-Brest, au Département Écologie Côtière (Laboratoire Eutrophisation et Bioaccumulation) par R. Kérouel et A. Aminot. Il ont fait l'objet de tests de contrôle de concentration et de stabilité qui sont décrits dans un document remis au coordonnateur du RNO et disponible sur demande. Le principe de cette préparation est résumé ci-dessous.

**Salinité.** Les échantillons pour la salinité sont préparés à partir d'une eau de mer côtière vieillie au laboratoire et filtrée à environ 1  $\mu\text{m}$ . L'eau vieillie filtrée est utilisée directement pour préparer l'échantillon de forte salinité (appelé échantillon H). L'eau filtrée diluée à l'aide d'eau déminéralisée sert à préparer l'échantillon de faible salinité (appelé échantillon K). Les échantillons pour la salinité ne subissent aucun traitement de conservation particulier, si ce n'est la filtration.

**Nutriments.** Les échantillons de nutriments sont préparés par ajout d'une concentration connue du sel correspondant dans une eau de mer épuisée en nutriments. Compte tenu des volumes d'eau mis en jeu, la mesure du volume d'eau de mer est faite par pesée. Les ajouts sont effectués à l'aide de pipettes électroniques soigneusement contrôlées avant usage. Les échantillons sont stabilisés par autoclavage. Cette opération génère une légère production de phosphate et d'ammonium, par hydrolyse de complexes phosphorés et de composés aminés, et dont il est tenu compte pour l'attribution de la concentration du matériau de référence.

On notera que les concentrations des échantillons sont assignées par avance (selon des méthodes décrites par ailleurs : Aminot et Kérouel, 1991; 1995a; 1995b; 1997) et non par traitement statistique des résultats de l'intercomparaison. Compte tenu du petit nombre de laboratoires participants, cette méthode statistique n'aurait eu aucune valeur.

### 3 RÉSULTATS BRUTS

Tous les laboratoires ont transmis leurs résultats dans les délais impartis. Dans ce document, les laboratoires ont été codés afin de préserver leur anonymat. Les résultats sont résumés dans le tableau 1 et sur la figure 1.

Tableau 1. Résultats de l'intercomparaison des laboratoires Antillais.

Paramètre	code échant	Concent. assignées	Intervalle de confiance à 95 %	CODE du LABORATOIRE		
				1	2	3
<b>Salinité</b> (PSS78)	H	35,252	± 0,006	24,6	35	35
	K	20,402	± 0,007	14,5	20	21
<b>Nitrate</b> (µmol/l)	H	1,73	± 0,02	0,224	2,12	2,01
	K	13,47	± 0,06	0,346	15,29	13,2
<b>Nitrite</b> (µmol/l)	H	0,173	± 0,004	0,149	0,23	0,17
	K	0,892	± 0,018	0,231	1,20	0,90
<b>Phosphate</b> (µmol/l)	H	0,62	± 0,04	0,242	0,712	0,92
	K	1,38	± 0,04	1,09	0,657	1,55
<b>Ammonium</b> (µmol/l)	H	0,98	± 0,05	0,858	0,24	1,1
	K	3,23	± 0,10	3,64	3,2	4,5

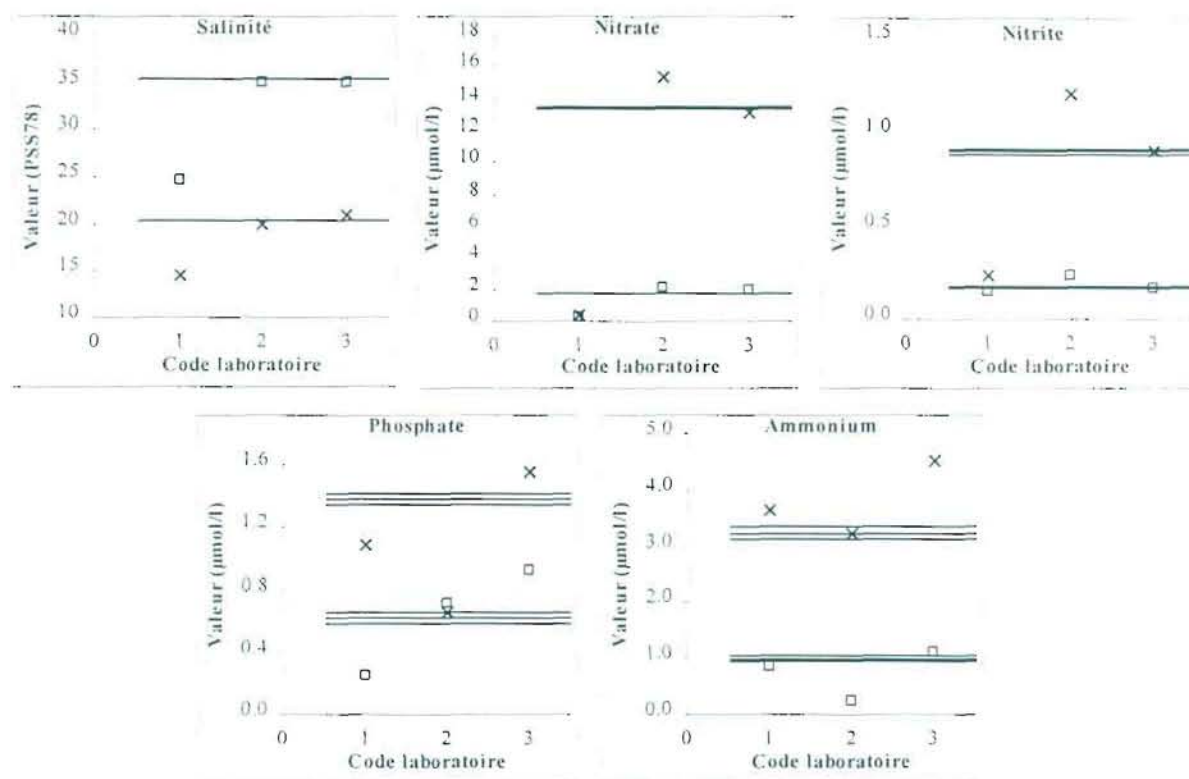


Figure 1. Représentation graphique des résultats de l'intercomparaison des laboratoires participants par rapport aux concentrations assignées. Ces dernières sont matérialisées par des lignes horizontales figurant la moyenne et l'intervalle de confiance des concentrations.

## 4 TRAITEMENT DES RÉSULTATS

Le traitement des résultats peut être effectué de plusieurs manières, soit à l'aide du diagramme de Youden, soit en examinant les écarts aux valeurs assignées, soit selon la méthode des scores-Z. Le diagramme de Youden et l'examen des écarts contribuent à déterminer les types d'erreurs commis (relatives, absolues, systématiques, aléatoires) et aident donc les laboratoires à corriger leurs erreurs. La méthode des scores-Z permet une comparaison des performances des laboratoires.

### 4.1 Diagramme de Youden

Les diagrammes de Youden sont utilisés lorsqu'une intercomparaison comporte deux échantillons de concentrations différentes mais du même ordre de grandeur. Dans le cas présent il peut être appliqué à la salinité, et, dans une moindre mesure, au phosphate et à l'ammonium, mais pas au nitrate et au nitrite dont les rapports de concentrations entre échantillons sont supérieurs à 5. Le diagramme est obtenu en portant en abscisse la concentration faible et en ordonnée la concentration forte. Deux droites sont élevées perpendiculairement aux axes à l'aplomb des concentrations de référence des échantillons. L'intersection de ces droites est le point cible où devraient se positionner les laboratoires en l'absence d'erreurs.

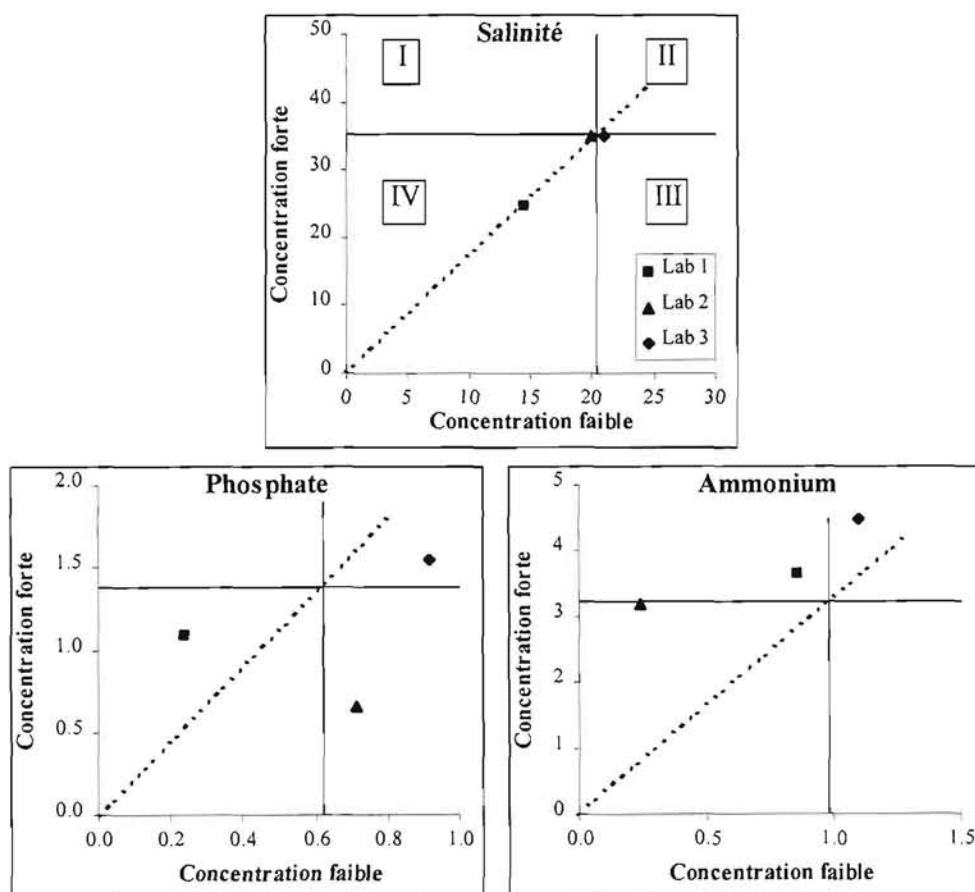


Figure 2. Diagrammes de Youden pour la salinité, le phosphate et l'ammonium.



Plus un laboratoire est éloigné du point cible, plus la ou les erreurs qu'il commet sont fortes. Les droites tracées sur le graphe identifient quatre quadrants. Lorsqu'un laboratoire se situe dans l'un de ces quadrants, on peut en déduire certains types d'erreurs comme suit :

- quadrant I et III : erreurs aléatoires dominantes (positive sur l'un des échantillon et négative sur l'autre) ;
- - quadrant II et IV : erreurs systématiques dominantes (de même sens sur les deux échantillons).

Dans les quadrants II et IV on a tracé la « diagonale » passant par le point cible. Lorsqu'un laboratoire se positionne sur (ou près de) cette droite, cela signifie que ses erreurs sont majoritairement proportionnelles (à la concentration), c'est-à-dire qu'il peut s'agir d'erreurs d'étalonnage ou d'interférences, par exemple.

Dans le présent exercice, on note qu'en **salinité** le laboratoire 1 commet des erreurs proportionnelles très élevées. Les deux autres sont proches de la valeur cible.

En **phosphate**, on note des erreurs systématiques positives (lab. 3) ou négatives (lab. 1) et des erreurs aléatoires (lab. 2). A noter que les laboratoires 1 et 3 sont assez éloignés de la « diagonale » et qu'ils peuvent aussi commettre soit des erreurs aléatoires, soit des erreurs constantes (quelle que soit la valeur de concentration), généralement attribuables à des problèmes de blanc analytique mal maîtrisé.

En **ammonium**, le laboratoire 1 est assez proche du point cible (petites erreurs aléatoires), le laboratoire 3 semble commettre des erreurs systématiques positives et le laboratoire 2 fournit un bon résultat pour un échantillon et une valeur très sous-estimée pour l'autre, ce qui ne permet pas d'en déduire quoi que ce soit.

## 4.2 Écarts aux valeurs assignées

Le tableau 2 présente les écarts absolus et relatifs entre les concentrations trouvées et assignées, mais l'examen graphique de ces données est plus aisé (figures 3 et 4).

Tableau 2. Écarts absolus et relatifs (%) entre valeurs trouvées et valeurs assignées.

Paramètre	code échant	LABORATOIRE 1		LABORATOIRE 2		LABORATOIRE 3	
		absolu	relatif	absolu	relatif	absolu	relatif
<b>Salinité</b> (PSS78)	H	-10,7	-30,2	-0,3	-0,7	-0,3	-0,7
	K	-5,9	-28,9	-0,4	-2,0	0,6	2,9
<b>Nitrate</b> ( $\mu\text{mol/l}$ )	H	-1,5	-87,1	0,4	22,5	0,3	16,2
	K	-13,1	-97,4	1,8	13,5	-0,3	-2,0
<b>Nitrite</b> ( $\mu\text{mol/l}$ )	H	-0,02	-13,9	0,06	32,9	0,00	-1,7
	K	-0,66	-74,1	0,31	34,5	0,01	0,9
<b>Phosphate</b> ( $\mu\text{mol/l}$ )	H	-0,38	-61,0	0,09	14,8	0,30	48,4
	K	-0,29	-21,0	-0,72	-52,4	0,17	12,3
<b>Ammonium</b> ( $\mu\text{mol/l}$ )	H	-0,12	-12,4	-0,74	-75,5	0,12	12,2
	K	0,41	12,7	-0,03	-0,9	1,27	39,3

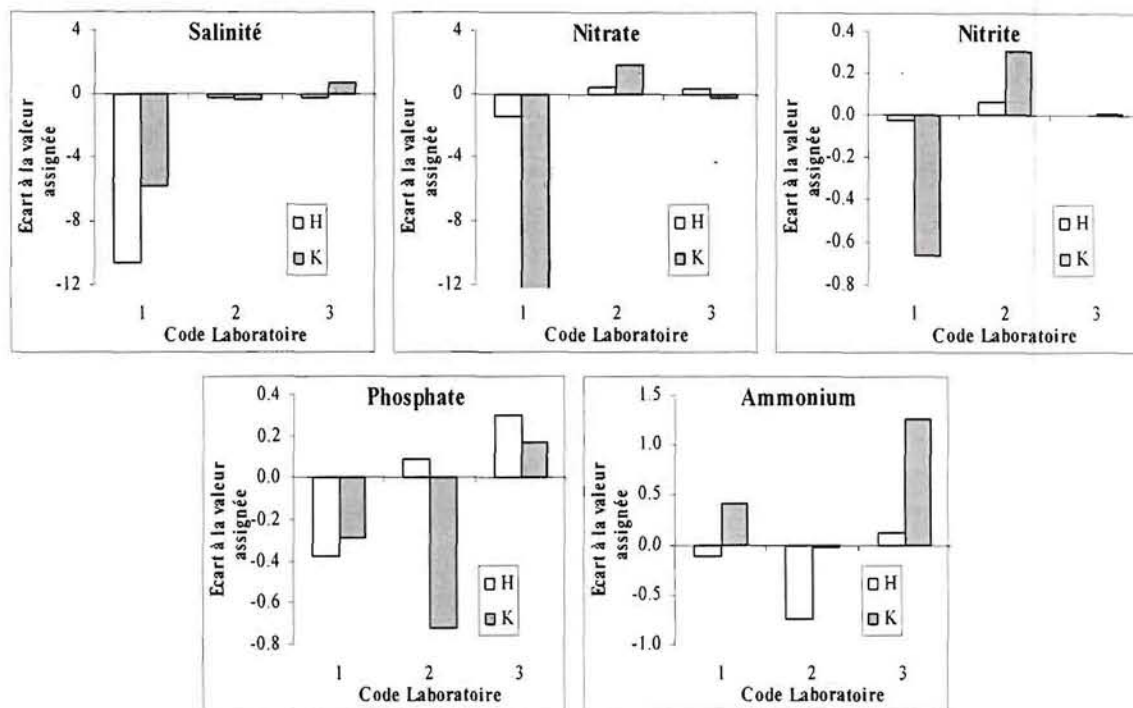


Figure 3. Comparaison des écarts absolus entre les valeurs trouvées et assignées.

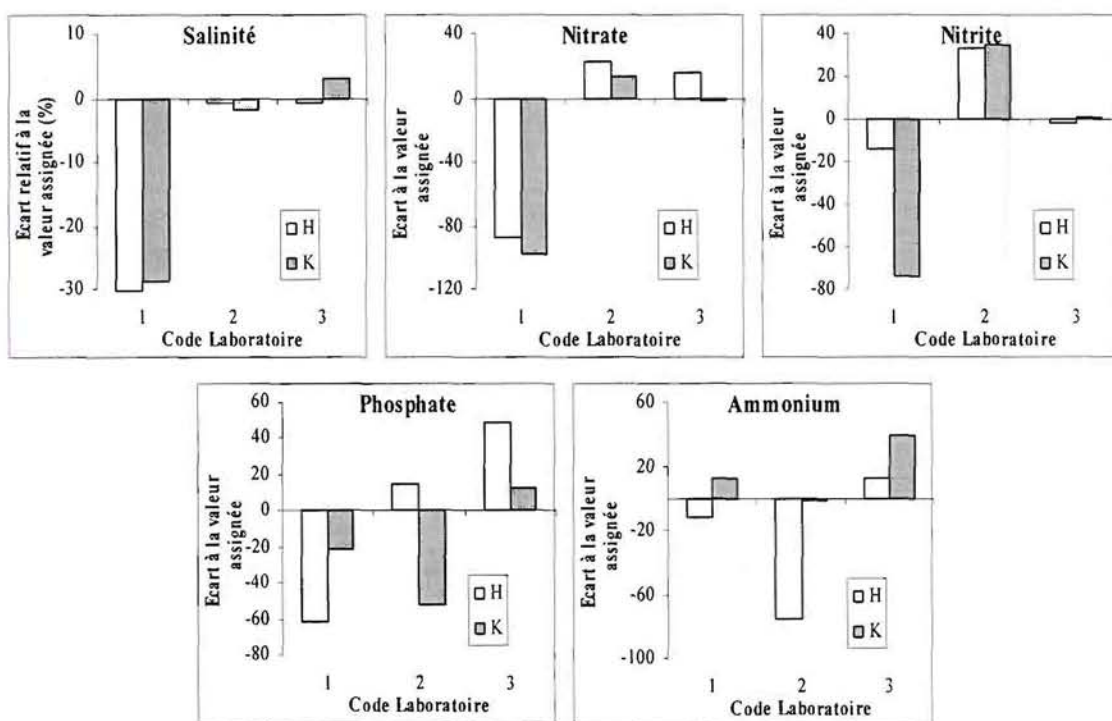


Figure 4. Comparaison des écarts relatifs (%) entre les valeurs trouvées et assignées.

On identifie, grâce à ces figures, les principales erreurs systématiques :

- *erreurs systématiques absolues* :

**phosphate** : lab. 1 (négatives), lab. 3 (positives) ;

- *erreurs systématiques relatives* :

**salinité** : lab. 1 (négatives),

**nitrate** : lab. 1 (négatives), lab. 2 (positives) ;

**nitrite** : lab. 2 (positives).

Dans tous les autres cas, les erreurs aléatoires semblent prépondérantes ou s'ajoutent aux erreurs systématiques.

### 4.3 Méthode des scores-Z

Il est difficile de comparer les performances globales de laboratoires sans un système de normalisation des résultats. C'est le but de la méthode de calcul des « scores-Z ». Cette méthode est adoptée par l'ISO/IUPAC et est couramment utilisée dans les exercices internationaux de type QUASIMEME (Wells et al., 1997). On définit Z comme suit :

$$Z = (x - A)/s.$$

où :

- **x** est la valeur fournie par le laboratoire,
- **A** est la valeur assignée,
- et **s** est la l'incertitude tolérée prédéfinie.

Lorsque l'erreur est égale à la tolérance,  $|Z| = 1$ . On convient de définir comme acceptables (ou satisfaisants) les résultats pour lesquels  $|Z| \leq 2$ , douteux ceux pour lesquels  $2 < |Z| \leq 3$  et non satisfaisants ceux pour lesquels  $|Z| > 3$ .

L'incertitude tolérée (**s**) est généralement un pourcentage de la valeur, sauf si la concentration à analyser est trop proche du seuil analytique, auquel cas **s** peut être défini de manière absolue.

Par un calcul statistique reposant sur la notion de distinction de deux concentrations de manière quasi certaine, la valeur retenue pour **s** est souvent de  $\pm 12\%$  pour les traces (métaux lourds, contaminants organiques et nutriments en faible concentration). Elle est abaissée à  $\pm 6\%$  pour les nutriments aux niveaux de concentration élevés. Considérant cet exercice comme un premier test, des tolérances moins pénalisantes ont été retenues, c'est-à-dire :

- nutriment, valeur élevée :  $\pm 10\%$ ,
- nutriment, valeur faible :  $\pm 20\%$ .

Pour la salinité, critère essentiel de référence en milieu marin et dont la mesure ne pose aucun problème majeur, on a pour habitude de considérer qu'une précision de 0,2 à 0,4 unité de salinité (PSS78) est nécessaire. Ceci traduit en pourcentage correspond à  $\pm 1,5\%$  environ, valeur retenue pour la tolérance **s**.

Les scores-Z sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3. Scores-Z des laboratoires pour les différentes mesures. Les cellules grisées correspondent aux valeurs absolues de Z supérieures à 2.

Paramètre	Code	tolérance (%)	CODE du LABORATOIRE		
			1	2	3
<b>Salinité</b> (PSS78)	H	1,5	-20	-0,5	-0,5
	K	1,5	-19	-1,3	2,0
<b>Nitrate</b> ( $\mu\text{mol/l}$ )	H	20	-4	1,1	0,8
	K	10	-10	1,4	-0,2
<b>Nitrite</b> ( $\mu\text{mol/l}$ )	H	20	-0,7	1,6	-0,1
	K	10	-7	3,5	0,1
<b>Phosphate</b> ( $\mu\text{mol/l}$ )	H	20	-3,0	0,7	2,4
	K	10	-2,1	-5	1,2
<b>Ammonium</b> ( $\mu\text{mol/l}$ )	H	20	-0,6	-4	0,6
	K	10	1,3	-0,1	4

En se référant au tableau 3, qui permet de comparer globalement les performances des laboratoires, on constate que le laboratoire 1 présente 7 scores-Z sur 10 supérieurs à 2, tandis que les laboratoires 2 et 3 sont plus performants avec seulement 3 et 2 scores-Z indiquant des résultats non satisfaisants.

D'une manière générale, il apparaît que les résultats devraient pouvoir encore s'améliorer. La salinité doit être donnée avec au moins une décimale (ce qui n'est pas le cas des laboratoires 2 et 3, malgré leurs bons scores pour ce paramètre).

## 5 CONCLUSION

L'exercice d'intercomparaison RNO 2000-2001 des laboratoires Antillais s'est déroulé conformément au calendrier prévu et les laboratoires ont renvoyé des résultats pour tous les échantillons fournis. Ceci a permis d'une part l'évaluation de leurs erreurs respectives, d'autre part la comparaison globale de leurs performances.

On peut rappeler que parmi les paramètres du volet « hydrologie », la salinité, le nitrate et le phosphate sont essentiels pour le suivi de la qualité des eaux de mer et que leur mesure est donc à maîtriser en priorité. Le nitrite et l'ammonium sont généralement des composés minoritaires du stock d'azote, et l'ammonium, difficile à mesurer précisément, n'est souvent utilisé que comme information complémentaire (principalement en cas de rejets domestiques).

Dans le présent exercice, un laboratoire se distingue par un faible taux de résultats acceptables (notamment dans les paramètres essentiels), mais deux laboratoires produisent des résultats satisfaisants pour la majorité des mesures. La qualité générale reste toutefois perfectible.

## 6 RÉFÉRENCES

- Aminot, A. et Chaussepied, M., 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. CNEXO-Documentation, B.P. 70, 29280 Plouzané, France, 395 pp.
- Aminot, A. et Kérouel, R., 1991. Autoclaved sea water as a reference material for the determination of nitrate and phosphate in sea water. *Analytica Chimica Acta*, **248** : 277-283.
- Aminot, A. et Kérouel, R., 1995a. Reference material for nutrients in seawater : stability of nitrate, nitrite, ammonia and phosphate in autoclaved samples. *Mar. Chem.*, **49** : 221-232.
- Aminot, A. et Kérouel, R., 1995b. Preparation and control of sample material. In: Report on the results of the fifth ICES intercomparison exercise for nutrients in sea water (Aminot, A. & Kirkwood, D. S.). *ICES Cooperative Research Report*, **213** : 41-65.
- Aminot, A. et Kérouel, R., 1997. Reference material for nutrients for the QUASIMEME laboratory performance studies 1993-1996. *Marine Pollution Bulletin*, **35** (1-6):78-83.
- Wells, D.E., Aminot, A., De Boer, J., Cofino, W., Kirkwood, D. and Petersen, B., 1997. A review of the achievement of the EU Project 'QUASIMEME' 1993-1996. *Marine Pollution Bulletin*, **35** (1-6):3-17.

