

ANALYSE DE L'ETHANOL DANS L'EAU PAR HS-CPG-FID : ESSAI D'APTITUDE

Intissar LIMAM^{*}, Mohamed MEZNI, Rim KHROUF, Wided BELAZRAG, Mounir BEN ACHOUR

Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-chimique (INRAP), Technopôle Sidi Thabet, 2020 Ariana, Tunisie.

(Reçu le 27 Décembre 2011, accepté le 09 Janvier 2013)

RESUME: Le but de l'étude est l'analyse de différents échantillons contenant de l'éthanol et/ou du méthanol dans des solutions aqueuses fournis par l'Institut National de Métrologie de l'Afrique du Sud (NMISA) dans le cadre d'un essai d'aptitude organisé par le Système Intra-Africain de Métrologie (AFRIMETS). Nous avons reçu deux échantillons, pour chacun 3 flacons de 25 mL correspondant à trois niveaux différents. Les flacons ont été conservés, dès réception et avant analyse à $4 \pm 1^\circ\text{C}$. La détermination selon la méthode d'étalonnage interne, de l'éthanol et du méthanol dans l'eau, a été réalisée par la technique de chromatographie en phase gazeuse à ionisation de flamme (CPG-FID) couplé à un échantillonneur automatique à espace de tête (HS). La validation de la méthode a été effectuée en évaluant la sélectivité, la linéarité, la répétabilité, la justesse, les limites de détection et de quantification et la spécificité, selon le référentiel XPT-90-210. L'estimation des incertitudes de mesure a été réalisée avec succès conformément au « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure » (GUM).

Mots clés: Ethanol, HS-CPG-FID, Essai d'aptitude, incertitude de mesure, étalon interne

ABSTRACT: The purpose of this study is the analysis of various samples containing ethanol and/or methanol in aqueous solutions presents in bottles provided by National Metrology Institute of South Africa (NMISA) in proficiency testing studies organized by the Intra-African System of Metrology (AFRIMETS). We received two samples, for each one 3 flasks of 25 mL. The flasks were kept, directly after reception and before analysis at $4 \pm 1^\circ\text{C}$. The analysis was performed by GC-FID coupled to a headspace (HS) autosampler with internal standard calibration. The method validation was performed by evaluating the selectivity, linearity, repeatability, accuracy, limits of detection and quantification and specificity, according to the XPT-90-210 standard. The estimation of the measurements uncertainties was successfully realized according to the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM).

Keywords: Ethanol, HS-GC-FID, Proficiency testing, measurements uncertainties, internal standard.

INTRODUCTION

Cette étude s'inscrit dans le cadre de notre participation aux activités du *Système de Métrologie Intra-Africain AFRIMETS*, œuvrant pour le renforcement de l'infrastructure de métrologie en Afrique. L'étude consiste en un essai d'aptitude, entre les laboratoires de différents pays effectuant des analyses de l'éthanol dans des solutions aqueuses. Dans ce cadre, le groupe de travail du Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) pour la section analyse organique a effectué plusieurs comparaisons clés sur la détermination de l'éthanol dans des matrices aqueuses (tableau 1) [3].

La détermination précise de la teneur en éthanol dans une matrice aqueuse est critique vis-à-vis la réglementation dans le domaine médico-légal et pour le commerce. Pour des raisons médico-légales, l'éthanol est déterminé par un contrôle précis des taux d'alcoolémie (par exemple, la conduite sous l'influence de l'alcool, les autopsies, etc.) [4, 5]. En tant que produit commercial, la teneur en éthanol est déterminée pour la classification, le contrôle et la taxation des boissons alcoolisées. En outre, la commercialisation de la bière sans alcool dans les pays musulmans nécessite la vérification de l'absence de l'éthanol dans ces boissons, condition pas toujours respectée. Plusieurs méthodes comme la distillation/densitométrie, la distillation/Hydrométrie, la distillation/pycnométrie,

^{*} Correspondant, e-mail : intilim@gmail.com

l'ébulliométrie, la spectroscopie proche infrarouge et la chromatographie liquide à haute performance sont utilisées pour la détermination de la teneur en éthanol dans les boissons alcoolisées [6, 7]. Selon la réglementation européenne, la distillation couplée à la pycnométrie est la méthode de référence pour l'analyse de l'éthanol dans les boissons alcoolisées [8].

Cependant, la chromatographie en phase gazeuse à ionisation de flamme couplée à l'espace de tête, en utilisant des colonnes capillaires, est la technique de choix pour l'analyse de l'éthanol dans des matrices aqueuses (sang, boissons alcoolisées...) [9, 10]. En effet, le mode d'extraction en espace de tête est bien adapté à ce type d'analyses car il permet d'éviter l'effet de matrice.

Dans cet article, nous présentons la validation d'une méthode d'analyse de l'éthanol et/ou le méthanol dans une matrice aqueuse et son application au cours de la participation de notre laboratoire national de métrologie chimique à l'essai d'aptitude organisé par AFRIMETS.

Tableau I : Récapitulatif des comparaisons clés du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) séries K27

Année	Comparaison	Description
2002	CCQM-K27a	Solution aqueuse d'éthanol (prélèvement médico-légal)
2002	CCQM-K27b	Détermination de l'éthanol dans le vin
2005	CCQM-K27.1	Solution aqueuse d'éthanol (prélèvement médico-légal) – Suite 4 niveaux de concentration
2007	CCQM-K27.2	Solution aqueuse d'éthanol (prélèvement médico-légal) – Suite 2 niveaux de concentration
2009	SIM.QM-K1	Solution aqueuse d'éthanol

MATERIELS ET METHODES

2.1. Réactifs

Les différents produits utilisés dans cette étude sont: l'éthanol (99,8%, Carlo Erba, France), le méthanol (99,9%, Sigma Aldrich, France), l'acétonitrile (99,6%, Fisher Scientific, France), tous de qualité pour chromatographie en phase gazeuse. L'eau ultra-pure, utilisée pour préparer les solutions étalons et les échantillons, est obtenue à partir du système de production d'eau milli-Q. Deux matériaux de référence (NML-ORG-001 Level 1 & NML-ORG-001 Level 2) dont les concentrations en éthanol respectives sont de 19,65 mg/100g et 199,22 mg/100g sont fournis par NMISA.

2.2. Instrumentation

L'analyse de l'éthanol par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à l'extraction en espace de tête (HS) avec une détection à ionisation de flamme (FID) a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse « Agilent 6890 » couplé à un échantillonneur automatique d'extraction en espace de tête Agilent 7694. L'ensemble est fourni par Agilent Technologies (Palo Alto, CA, Etats-Unis d'Amérique). Le système est équipé d'une colonne capillaire HP Innowax Polyethylene Glycol (30 m, 0,25 mm I.D., 0,25 µm épaisseur du film).

L'étape de pré-concentration en espace de tête est réalisée en utilisant l'échantillonneur automatique Agilent 7694. Les flacons à espace de tête de volume 22 mL ainsi que leurs bouchons en PTFE sont fournis par Agilent Technologies (Palo Alto, CA, Etats-Unis d'Amérique).

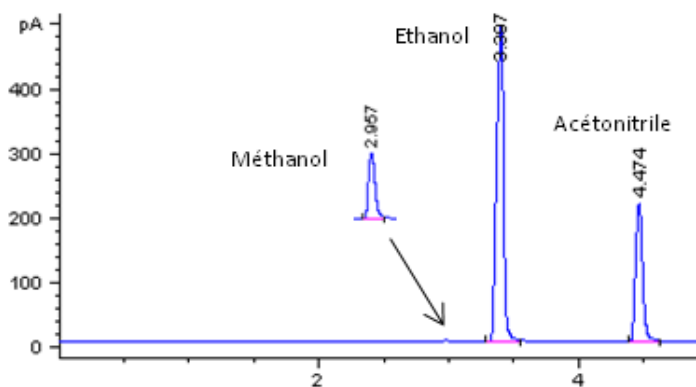
2.3. Procédure analytique

La procédure analytique développée consiste en l'extraction de l'éthanol de l'échantillon analysé et son enrichissement dans le flacon de l'espace de tête contenant l'échantillon. Ensuite, l'extrait est injecté automatiquement dans la colonne au moyen d'une ligne de transfert afin d'être analysé par CPG-FID.

Les tests préliminaires réalisés ont permis de séparer les pics correspondant à l'éthanol, le méthanol et l'acétonitrile et d'estimer le niveau de concentration des échantillons. Ceux dont la concentration en

éthanol a dépassé la gamme de linéarité ont été dilués dans l'eau ultra-pure. Les composés d'intérêt (éthanol et/ou méthanol) sont identifiés en comparant leurs temps de rétention avec ceux des étalons (Figure 1). Un temps d'analyse de 5 min permet une bonne séparation chromatographique de l'ensemble des composés selon les conditions chromatographiques suivantes : Le détecteur à ionisation de flamme (FID) est maintenu à une température de 300 °C. Les gaz utilisés par le détecteur sont l'hydrogène (40 cm³ min⁻¹) et l'air (400 cm³ min⁻¹). Le gaz vecteur est l'hélium dont le débit a été fixé à 1 cm³.min⁻¹. La température de l'injecteur est fixée à 200 °C et l'injection se fait avec division (1/5). Les températures du four et de l'interface sont respectivement 40 °C pendant 10 min et 280 °C.

Tableau II : Les conditions d'extraction en espace de tête (HS)



Paramètre	Valeur
Four de l'échantillon	70 °C
Valve de l'échantillon	80 °C
Ligne de transfert	90 °C
Cycle du CPG	20 min
Equilibration de l'échantillon	10 min
Pressurisation du vial	0,15 min
Remplissage de la boucle	0,30 min
Equilibration de la boucle	0,05 min
Injection de l'échantillon	0,30 min
Stabilisation du four de l'échantillon	1 min

Figure 1. Chromatogramme relatif à l'analyse d'une solution étalon de méthanol, éthanol et acétonitrile dans les concentrations respectives de 50, 1000 et 4000 mg.L⁻¹

En raison de la faible concentration d'éthanol dans quelques échantillons, une étape d'extraction et d'enrichissement en espace de tête est nécessaire. Plusieurs paramètres ont été vérifiés et optimisés pendant le développement de la méthode. Par exemple, le rendement et la répétabilité de l'extraction sont affectés par la température d'extraction, le temps d'équilibration entre l'échantillon et l'espace de tête et le rapport de phase dans le flacon (volume d'échantillon par rapport au volume d'espace de tête). Les conditions optimales trouvées sont présentées dans le tableau 2.

2.4. Préparation des solutions étalons

1 mL de la solution mère de standard (méthanol et éthanol) prélevée a été mélangé avec 1 mL d'une solution d'acétonitrile dans un flacon headspace. L'analyse a été effectuée par la chromatographie en phase gazeuse à ionisation de flamme couplée à l'espace de tête (HS-CPG-FID). Les résultats obtenus sont représentés par des courbes d'étalonnage dont la concentration de l'éthanol varie de 0,01g/100g à 0,5g/100g. Les solutions étalons ont été utilisées pour l'analyse quantitative de l'éthanol dans les échantillons à analyser.

2.5. Analyse quantitative

Le dosage des composés par analyse quantitative a été mis en œuvre avec la technique d'étalonnage interne. Pour ce faire, une quantité connue d'un étalon interne EI (solution d'acétonitrile 1000 µg.mL⁻¹) est rajoutée dans l'échantillon en début de protocole analytique. Une fois l'extraction et les conditions chromatographiques ont été établies, la validation de la méthode a été réalisée suivant les recommandations du référentiel XPT-90-210. Notons que, cette norme a été révisée en 2009 pour donner naissance à la norme NFT-90-210, dans laquelle de nouvelles exigences ont été introduites telle que l'évaluation de l'exactitude de la méthode comprenant à la fois la justesse et la fidélité.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les critères de validation de la méthode d'analyse de l'éthanol dans des matrices aqueuses ont été évalués avant son application à des échantillons réels.

3.1. Paramètres de validation

Durant la validation de la procédure analytique, les paramètres suivants ont été déterminés : sélectivité, linéarité, répétabilité, sensibilité, justesse, limite de détection, limite de quantification et spécificité.

3.1.1 Sélectivité

Avant d'évaluer la sélectivité, un blanc analytique (eau ultra pure milli-Q analysée dans les mêmes conditions analytiques que les échantillons réels) a été réalisé. Il n'a été constaté aucun pic chromatographique aux mêmes temps de rétention des composés étudiés. En outre, un mélange des solvants organiques utilisé (éthanol, méthanol et acétonitrile) dilué dans un échantillon réel a été analysé afin de calculer la résolution R_s [11] entre les pics de l'éthanol et du méthanol qui est égal à 6,1. Dans le référentiel cité, la sélectivité fait l'objet d'un plan d'expérience

3.1.2 Linéarité

L'étude de la linéarité est réalisée par l'analyse de 6 solutions standard d'éthanol dans l'eau dont les concentrations varient de 0,01g/100g à 0,5g/100g. Chaque niveau de concentration est préparé 5 fois (Figure 2). Un test statistique nous permet de vérifier la validité du modèle de régression, de vérifier le domaine d'étalonnage et d'en déduire les caractéristiques de l'étalonnage (Tableau 3). La fonction d'étalonnage linéaire est donnée par l'équation suivante : $y = b_1 x + b_0$

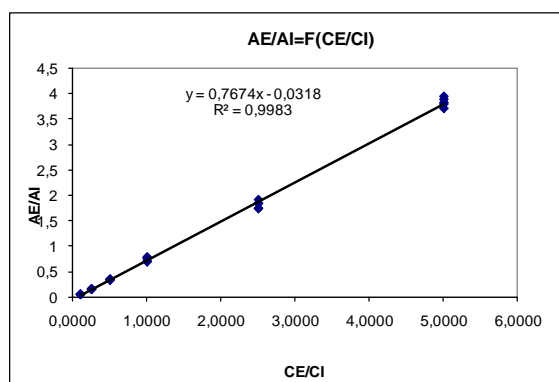


Figure 2 Courbe d'étalonnage obtenue à partir de l'étude de linéarité

Tableau III : Test de linéarité pour l'analyse de l'éthanol

Sources de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté [TI]	Variance	F de Fischer	F limite (table)	Conclusion
Régression	1666322,4	1	1666322,4	23312,985	7,88	Acceptable
Erreur du modèle	-208,0	5	-41,6	-0,582	3,94	linéaire
Erreur pure	1644,0	23	-71,5			
Total	1667758,313	29				

3.1.3 Limite de détection et limite de quantification

La limite de détection (LD) est définie comme la plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un échantillon, pouvant être détectée et considérée comme différente de la valeur du blanc (avec une probabilité donnée), mais non nécessairement quantifiée. Quant à la limite de quantification (LQ), elle est définie comme la plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrite dans la méthode avec une variabilité définie.

Ces deux grandeurs sont calculées par la méthode issue de l'étude de linéarité :

$$LD = 3 s(b_0) / b_1 = 0,013 \text{g}/100\text{g}$$

$$LQ = 10 s(b_0) / b_1 = 0,04 \text{g}/100\text{g}$$

Avec: b_0 : le coefficient pour l'ordonnée à l'origine qui correspond à la réponse du blanc.

b_1 : le coefficient pour la pente qui correspond à la sensibilité.

Notons que l'acceptabilité de la LQ obtenue a été vérifiée en analysant 10 prises d'essai identiques (10 réplicats) dopés avec une quantité d'éthanol correspondant à la limite de quantification. Les deux critères de justesse et de fidélité ont été vérifiés.

$$\left| \frac{LQ - \bar{u}_{LQ}}{\frac{s_{LQ}}{\sqrt{n}}} \right| < 10$$

Critère de justesse : ; Critère de fidélité : $\frac{s_{LQ}}{LQ} < 20\%$

3.1.4 Répétabilité

L'étude de la répétabilité se fait par l'analyse de 3 niveaux de concentration (0,01 ; 0,1 et 0,5 g/100g) avec 3 répétitions pour chaque niveau.

Le calcul du coefficient de variation nous permet ensuite d'évaluer la répétabilité de la méthode. Les valeurs obtenues varient entre 0,3 % et 6,33 %.

3.1.5 Justesse

La justesse a été évaluée avec les deux matériaux de référence (NML-ORG-001 Level 1 & NML-ORG-001 Level 2). La figure 3 indique que pour chaque matériau de référence certifié analysé, les écarts normalisés (E_N) sont inférieures à 2, ce qui signifie que les valeurs mesurées ne sont pas significativement différentes de la valeur de référence. L'écart normalisé est calculé selon la formule suivante :

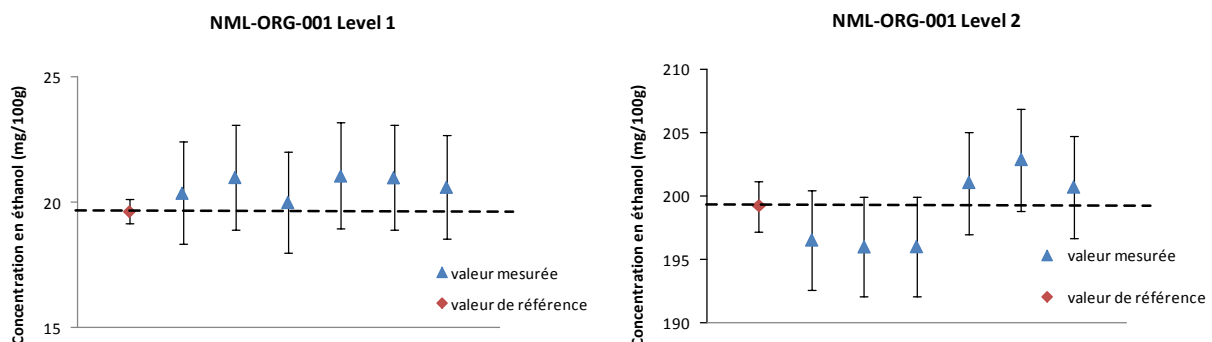
$$E_N = \left| \frac{X_{mes} - X_{ref}}{\sqrt{u_{mes}^2 + u_{ref}^2}} \right|$$

3.1.6 Spécificité

La spécificité est évaluée par l'absence d'effets de matrice significatifs. Pour cela on effectue des ajouts dosés d'éthanol sur 10 échantillons. Il s'agit donc de retrouver de façon significative les grandeurs ajoutées sur des échantillons analysés avant et après les ajouts.

On porte sur un graphique les valeurs d'ajouts et les valeurs retrouvées. On calcule ensuite la droite de régression appelée droite de recouvrement

La spécificité de la méthode est vérifiée si la pente de cette droite est équivalente à 1 et que son ordonné à l'origine est équivalent à 0. Les résultats obtenus (tableau 4) montrent que la pente est équivalente à 1, l'ordonnée à l'origine est équivalente à 0. Nous pouvons conclure que la spécificité est acceptable.



NML-ORG-001 Level 1					
	Valeur mesurée (mg/100g)	Incertitude élargie (k=2) (mg/100g)	Valeur de référence (mg/100g)	Incertitude élargie (k=2) (mg/100g)	Ecart normalisé E_N
Jour 1	20,39	2,04	19,65	0,49	0,71
	21,02	2,10	19,65	0,49	1,27
	20,02	2,00	19,65	0,49	0,36
Jour 2	21,08	2,11	19,65	0,49	1,32
	21,01	2,10	19,65	0,49	1,26
	20,63	2,06	19,65	0,49	0,92

NML-ORG-001 Level 2					
	Valeur mesurée (mg/100g)	Incertitude élargie (k=2) (mg/100g)	Valeur de référence (mg/100g)	Incertitude élargie (k=2) (mg/100g)	Ecart normalisé E_N
Jour 1	196,56	3,93	199,22	1,99	1,21
	196,02	3,92	199,22	1,99	1,46
	196,04	3,92	199,22	1,99	1,45
Jour 2	201,07	4,02	199,22	1,99	0,82
	202,87	4,06	199,22	1,99	1,62
	200,71	4,01	199,22	1,99	0,67

Figure 3 Contrôle de justesse avec les matériaux de référence certifiés de NMISA (NML-ORG-001 Level 1 et Level 2). La valeur certifiée par NMISA est représentée à gauche de chaque graphique par un losange et l'incertitude associée (incertitude élargie, $k=2$). Les valeurs obtenues par l'INRAP sont représentées par un triangle, avec l'incertitude associée. Dans les tableaux, l'écart normalisé (E_N) doit être inférieur à 2 pour que la valeur fournie par l'INRAP (X_{mes}) soit considérée comme non statistiquement différente de la valeur de référence (X_{ref}). u_{mes}^2 et u_{ref}^2 correspondent aux incertitudes associées respectivement à X_{mes} et à X_{ref} .

Tableau IV : Etude statistique de la spécificité

$r = c_0 + c_1 v$	Valeur	Valeur critique pour $\alpha = 1\%$
Pente de la droite c_1	1,178	1
Ecart-type de la pente $s(c_1)$	0,058	
Ordonnée à l'origine c_0	0,025	0
Ecart-type de l'ordonnée à l'origine $s(c_0)$	0,030	
Nombre de mesures	10	
Test de signification de la pente	3,049	3,355
Test de signification de l'ordonnée à l'origine	0,826	3,355

3.2. Estimation des incertitudes

L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écarts-types expérimentaux (évaluation de type A des erreurs aléatoires). Les autres composantes, qui peuvent être caractérisées par des écarts-types, sont évaluées en

admettant des lois de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations (évaluation de type B des erreurs systématiques). L'incertitude type composée est alors définie par : $u_T(c) = \sqrt{u_A(c)^2 + u_B(c)^2}$ pour le niveau de concentration considéré.

3.2.1 Evaluation de type A des incertitudes (u_A)

L'évaluation de type A de l'incertitude est estimée par la somme quadratique de l'écart-type de répétabilité et de reproductibilité interne.

$$u_A = \sqrt{S_R^2 + \frac{S_r^2}{n}}$$

Avec, S_R^2 : variance de reproductibilité
 S_r^2 : variance de répétabilité.
 n : nombre d'essais.

3.2.2 Evaluation de type B des incertitudes (u_B)

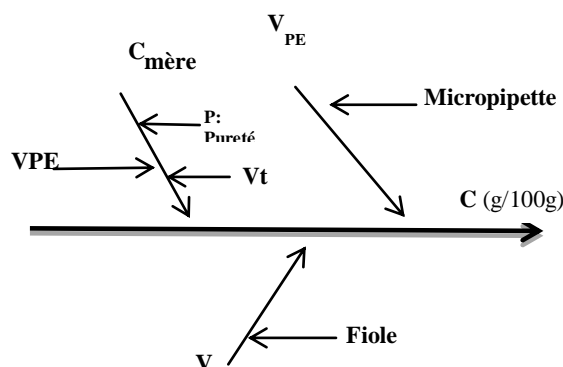
L'évaluation de type B de l'incertitude est estimée en modélisant le système de mesure afin de déduire les sources d'erreurs.

☞ Expression du mesurande :

$$C = \frac{C_{\text{mère}} \times V_{PE}}{V}$$

Avec, C: concentration en éthanol dans la solution à préparer
 $C_{\text{mère}}$: concentration en éthanol dans la solution mère
 V_{PE} : volume de la prise d'essai
 V : volume total dans la fiole

☞ Identification des sources d'erreurs : Diagramme d'Ishikawa



☞ Estimation des incertitudes type

L'estimation des incertitudes type est évaluée sur trois niveaux de concentrations couvrant le domaine d'application de la méthode selon l'expression suivante :

$$u_B(c) = C \sqrt{\left(\frac{u_c(C_{\text{mère}})}{C_{\text{mère}}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(V_{PE})}{V_{PE}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(V)}{V}\right)^2}$$

Avec :

$$\frac{u_c(C_{\text{mère}})}{C_{\text{mère}}} = \sqrt{\frac{u^2(VPE)}{VPE^2} + \frac{u^2(P)}{P^2} + \frac{u^2(Vt)}{Vt^2}}$$

$\left(\frac{u_c(V_{PE})}{V_{PE}}\right)$: L'incertitude sur le volume de prise d'essai ; $\left(\frac{u_c(V)}{V}\right)$: L'incertitude sur le volume

3.2.3 Calcul de l'incertitude élargie

L'incertitude élargie est définie à partir du produit de l'incertitude type composée $u_T(c)$ et du coefficient d'élargissement k :

$$U = k u_T(c)$$

K est pris égal à 2 pour un domaine de confiance de 95%.

participant obtient un résultat dont le z-score est inférieur à -3,0 ou supérieur à 3,0 le résultat est jugé non satisfaisant, un signal d'action est alors déclenché. De même, un z-score compris entre -2 et -3 ou entre 2 et 3, montre que le résultat est satisfaisant, toutefois un signal d'alarme est déclenché.

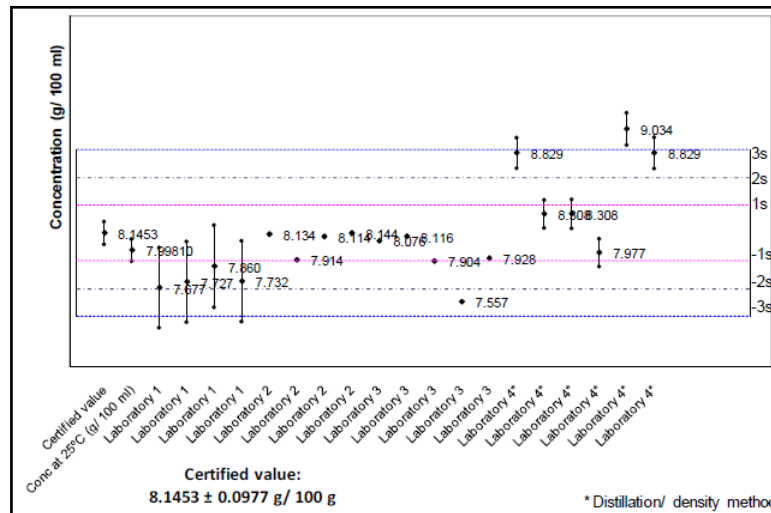


Figure 6 Les résultats de l'essai d'aptitude pour l'analyse de l'éthanol (level 3), avec l'élimination des laboratoires ayant des valeurs de z scores non satisfaisantes (le laboratoire 3 n'a pas donné son incertitude).

Les z scores obtenus par les laboratoires 4 et 5 montrent que la méthode de distillation utilisée n'est pas adaptée pour ce type d'analyses. En effet, bien que de faibles niveaux d'alcools puissent être distillés avec succès, la détermination de la concentration d'alcool en mesurant la densité du distillat est généralement appliquée à des niveaux plus élevés, comme dans des boissons alcoolisées. En fait, les tables de densité pour ce type d'analyse n'ont normalement aucune graduation pour les proportions d'alcool entre 0 et 1%. En outre, cette méthode est uniquement adaptée pour que des boissons, qui contiennent l'éthanol en tant que composant unique volatile, sinon on utilise la distillation fractionnée ou la chromatographie en phase gazeuse pour analyser le distillat. D'après les densités trouvées par les Laboratoires 4 et 5 pour les niveaux 1 et 2, il est clair que cette méthode, telle qu'elle est actuellement appliquée, n'est pas adaptée pour des concentrations inférieures à 1 g d'éthanol / 100 ml.

Comme la plupart des résultats pour le niveau 3 sont également un peu élevés, il est probable que le méthanol dans cette solution a également été distillé avec l'éthanol ce qui explique cette surestimation.

Les résultats des analyses chromatographiques pour le niveau 1 sont décevants pour les laboratoires numéros : 1, 2, 3 et 6. C'est peut-être parce que certains analystes ont utilisé une courbe d'étalonnage qui ne couvre pas ce faible niveau. Ou bien parce qu'un seul niveau de concentration pour le matériau de référence a été utilisé, ce qui ne correspond pas à la concentration de l'échantillon analysé.

Tout les z scores correspondant aux résultats d'analyse par chromatographie en phase gazeuse pour le niveau 2 se trouvent entre $\pm 2s$, ce qui peut être considéré comme satisfaisant et indique que les méthodes utilisées par les participants sont appropriées pour cette concentration. Pour le niveau 3 d'éthanol, la plupart des résultats se situent entre $\pm 3s$, ce qui est bien meilleur par rapport aux deux autres niveaux.

validation: sélectivité, linéarité, répétabilité, justesse, limites de détection et de quantification et spécificité ont été vérifiés.

Un calcul rigoureux des incertitudes de mesures a été mené conformément au guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM) ce qui nous a permis d'estimer des incertitudes faibles en maîtrisant les différentes sources d'erreurs. La méthode ainsi validée a été appliquée pour l'essai d'aptitude objet de notre participation au «Proficiency Testing Scheme NMISA-PT-ORG07»

Cet essai d'aptitude montre que seulement 55% des résultats trouvés sont compris dans l'intervalle $[-2s ; +2s]$. Cela signifie que 45% des résultats doivent être écartés.

La méthode utilisée par notre laboratoire a été recommandée par le laboratoire pilote (NMISA) et notre bonne maîtrise du calcul d'incertitudes soulignée.

Remerciements

Nous remercions l'Institut National de Métrologie de l'Afrique du Sud (NMISA) pour la permission de publier nos résultats dans le cadre de l'essai d'aptitude. Nos remerciements s'adressent également à l'organisation du Système Intra-Africain de Métrologie (AFRIMETS), à l'Organisation des Nations Unies pour le développement industriel (ONUDI) et à l'Agence Nationale de Métrologie (ANM-Tunisie).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] AFNOR, XPT 90-210 Qualité de l'eau " Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyses physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence. **1999**.
- [2] ISO, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), Geneva. **1993**
- [3] Bureau International des Poids & Mesures (BIPM) in <http://kcdb.bipm.org/>, séries K27
- [4] A. Tangerman, *Clinical Chemistry* **1997**, *43*, 1003-1009.
- [5] D. Zuba, A. Parczewski and M. Reichenbacher, *Journal of Chromatography B* **2002**, *773*, 75-82.
- [6] F. Barboza and R. Poppi, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, *377*, 695-701.
- [7] T. Yarita, R. Nakajima, S. Otsuka, T. Ihara, A. Takatsu and M. Shibukawa, *Journal of Chromatography A* **2002**, *976*, 387-391.
- [8] Règlement (CEE) No. 000/90, 1990, Journal Officiel No. 3. 10. 90, 35-49
- [9] D. J. Brown and W. C. Long, *Journal of Analytical Toxicology* **1988**, *12*, 279-283.
- [10] I. A. Wasfi, A. H. Al-Awadhi, Z. N. Al-Hatali, F. J. Al-Rayami and N. A. Al Katheeri, *Journal of Chromatography B* **2004**, *799*, 331-336.
- [11] IUPAC, Compendium of chemical terminology, 2nd edn. <http://www.iupac.org/goldbook/P04465.pdf>. **1997**.
- [12] ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. **2005**