

RAPPORT DE L'ESSAI INTERLABORATOIRES

Recherche et dosage de pesticides
par méthodes « multi-résidus »

Essai commandité par
l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne

Rapport diffusé le 21/09/05

Rédigé par Ronan Charpentier et Philippe Guarini

Association A.G.L.A.E.

24, bd Jean-Baptiste Lebas

59 000 Lille

☎ 03 20 16 91 40

📠 03 20 16 91 41

@ aglae@nordnet.fr

PRESENTATION DE L'ESSAI

Cet essai, clos le 30 mars 2005, portait sur la recherche et la quantification de 36 pesticides sur eaux de surface. Parmi ces 36 pesticides, 15 étaient effectivement présents (**en rouge dans la liste ci-dessous**) ; 21 étaient absents (ou en quantité négligeable).

- **Triazines :**

atrazine, hydroxyatrazine, déséthylatrazine, désisopropylatrazine, cyanazine, propazine, simazine, terbuthylazine, terbutryne, **hydroxyterbuthylazine** ;

- **Triazinone :**

métamitron ;

- **Urées substituées :**

chlortoluron, diuron, isoproturon, linuron, méthabenzthiazuron, néburon ;

- **Phénoxyacides :**

2,4-D, 2,4 MCPA, mécoprop, dichlorprop ;

- **Amides :**

métolachlore,alachlore, tébutame, propyzamide, métazachlore, oxadixyl ;

- **Carbamates :**

carbendazime, aldicarbe, carbofuran, prosulfocarbe ;

- **Phénols :**

pentachlorophénol, dinoterbe ;

- **Organochlorés :**

lindane, dieldrine, alpha endosulfan.

D'autres micropolluants organiques étaient également présents dans les échantillons, mais leur dosage n'était pas demandé.

Trois lots d'échantillons présentant des teneurs différentes en MES, COT et minéraux, ont été constitués et envoyés aux 45 participants inscrits à l'essai (dont la liste figure en annexe 3).

PREPARATION DES MATERIAUX

Le laboratoire chargé de la préparation était

Institut Pasteur de Lille

Département Eaux et Environnement

1, rue du professeur Calmette - B.P. 245
59019 LILLE Cedex
Tél. : 03 20 87 77 30
Télécopie : 03 20 87 73 83
Responsable exécutif : Monsieur Eric PICQUE

La matrice utilisée était une eau de rivière filtrée à 20 µm puis diluée par une eau déminéralisée à différents taux (voir tableau ci-dessous).

	Eau de surface de type 1	Eau de surface de type 2	Eau de surface de type 3
Volume d'eau de rivière filtrée (en L)	200	300	60
Volume d'eau déminéralisée ajoutée pour dilution (en L)	250	150	390
Taux de dilution de l'eau de rivière (en %)	55,5	33,3	86,7
Dopage par	solution A*	solution A*	solution A*
Identification du lot d'échantillons	Lot 1 (Flacons A et B)	Lot 2 (Flacons C et D)	Lot 3 (Flacons E et F)

* : La solution A de dopage contenait les 15 pesticides cités précédemment, ainsi que du glyphosate et de l'AMPA.

Les échantillons ont été conditionnés dans des flacons en verre de 1 litre et emballés dans des colis isothermes avec accumulateurs de froid.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons ainsi constitués sont reprises dans le tableau ci-dessous.

	Eau de surface de type 1	Eau de surface de type 2	Eau de surface de type 3
Identification du lot d'échantillons	Lot 1 (flacons A et B)	Lot 2 (flacons C et D)	Lot 3 (flacons E et F)
Taux de dilution de l'eau de rivière (en %)	55,5	33,3	86,7
pH (en unité de pH)	7,40	7,50	7,05
Conductivité (en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C)	317	470	89
COT (en mg de C.L ⁻¹)	3,04	4,49	1,18
MES (en mg.L ⁻¹)	19,0	17,0	4,0

Les mesures de pH, de conductivité, de teneurs en COT et en MES ont toutes été réalisées le lendemain de l'envoi des échantillons à l'ensemble des participants, c'est-à-dire le 2 mars 2005 (jour de réception des échantillons par les participants).

Pour la France métropolitaine, tous les laboratoires participant à l'essai ont reçu leur colis le lendemain de l'envoi soit le 02/03/05 avant 11H00, à l'exception de deux laboratoires dont le colis a été livré un peu tardivement dans l'après-midi (vers 16H00-16H30). Deux des trois laboratoires situés à l'international ont reçu leur colis respectivement les 3 et 4 mars 2005.

PLAN D'ESSAI

Chaque participant a reçu 6 flacons de chacun des lots 1, 2 et 3 :

- 6 flacons du lot 1 : 3 notés "A" et 3 notés "B" ;
- 6 flacons du lot 2 : 3 notés "C" et 3 notés "D" ;
- 6 flacons du lot 3 : 3 notés "E" et 3 notés "F".

Les flacons portant la même identification pouvaient être utilisés indifféremment pour effectuer un dosage de chacune des molécules (1 seul résultat par composé pour chacun des types de flacon "A", "B", "C", "D", "E", et "F" ; soit au total 6 résultats).

Il s'agissait donc d'un plan à 1 mesure sur 2 échantillons d'un même lot, répété sur 3 lots différents.

QUALITE DES MATERIAUX

L'exploitation des données fournies par l'ensemble des participants et du contrôle de lots réalisé par l'Opérateur indique que les matériaux envoyés étaient suffisamment stables et homogènes pour être utilisés dans le cadre d'un essai interlaboratoires.

L'examen de la répartition des résultats des participants en fonction des dates d'extraction/d'analyse déclarées n'a pas mis en évidence d'évolution significative des résultats lors de la période d'essai. A noter que plus de 80% des laboratoires ont commencé leurs analyses dans les 3 premiers jours de la période d'essai.

L'étude statistique des données recueillies lors du contrôle de lots effectué par le laboratoire Opérateur a montré que les 3 lots d'échantillons préparés étaient suffisamment homogènes. De plus, les faibles valeurs de répétabilité observées chez les participants (globalement de l'ordre de 5%) témoignent elles aussi de la bonne homogénéité des lots (la répétabilité calculée avec ce plan d'essai intègre la part de dispersion induite par l'hétérogénéité de lot).

BILAN GENERAL DES RESULTATS DES PARTICIPANTS

Les 15 pesticides effectivement présents (de manière naturelle dans la matrice ou introduits par dopage) ont tous été au moins détectés par tous les participants. Les seules exceptions sont présentées dans le tableau suivant :

Paramètre	nombre de laboratoires ayant effectué l'analyse	code des laboratoires n'ayant pas détecté la molécule (résultat : « teneur inférieure à la limite de détection »)
hydroxyatrazine	12	4 ; 11
déséthylatrazine	39	3 ; 11 ; 14
déisopropylatrazine	37	3 ; 14
2,4-D	21	12
métolachlore	32	1

Les molécules *a priori* absentes n'ont été observées par aucun laboratoire. Là aussi, quelques exceptions sont toutefois à noter :

Paramètre	code des laboratoires ayant dosé des molécules non présentes <i>a priori</i> (en tous cas non présentes à un tel niveau de concentration)
néburon	27
mécoprop	40
tébutame	1
aldicarbe	1
carbofuran	2
métamitron	29

La dispersion des valeurs observées à juste titre (pour les molécules présentes) a toujours permis de trouver un consensus sur la teneur présente dans chaque matériau pour chaque composé.

La fidélité du dosage (répétabilité et reproductibilité) a pu être mesurée efficacement.

Le fascicule annexe n°1/3 "Valeurs de fidélité" détaille ces teneurs consensuellement admises (m) ainsi que les valeurs de répétabilité (r et CVr%) et reproductibilité (R et CVR%) ; ceci pour chaque matériau et pour chaque composé présent.

Une définition de ces notions figure, pour mémoire, en annexe 4.

Les résultats observés par quelques laboratoires apparaissent discutables voire non satisfaisants.

Globalement :

- entre 3 et 5% de laboratoires présentent un résultat jugé discutable ;
- autour de 10% de laboratoires présentent un résultat jugé non satisfaisant.

A noter que ces chiffres sont assez homogènes d'une molécule à l'autre, sauf pour l'hydroxyatrazine (forte proportion de non satisfaisants). Ils sont assez voisins de ceux que nous avons l'habitude d'observer en routine pour ce type de paramètres.

L'annexe 1 du présent document fournit pour chaque molécule présente, et sur chaque matériau, les nombres de résultats jugés satisfaisants, discutables et douteux.

Par ailleurs, le fascicule annexe n°2/3 "Performances analytiques des laboratoires" détaille cette information participant par participant.

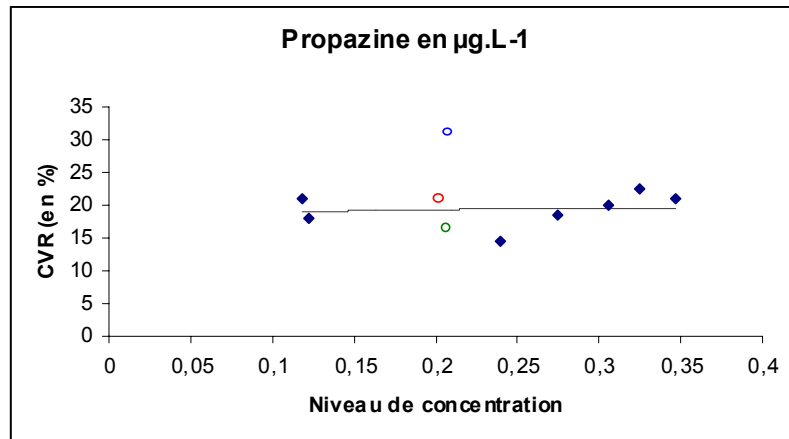
EXAMEN DES VALEURS DE FIDELITE

Comparaison avec les données déjà observées par le passé:

Parmi les 15 pesticides pour lesquels il y a eu dopage, et donc pour lesquels nous avons pu calculer des valeurs de fidélité, nous disposons d'informations (sur des matrices voisines de celle mise en œuvre lors du présent essai) pour 10 d'entre eux.

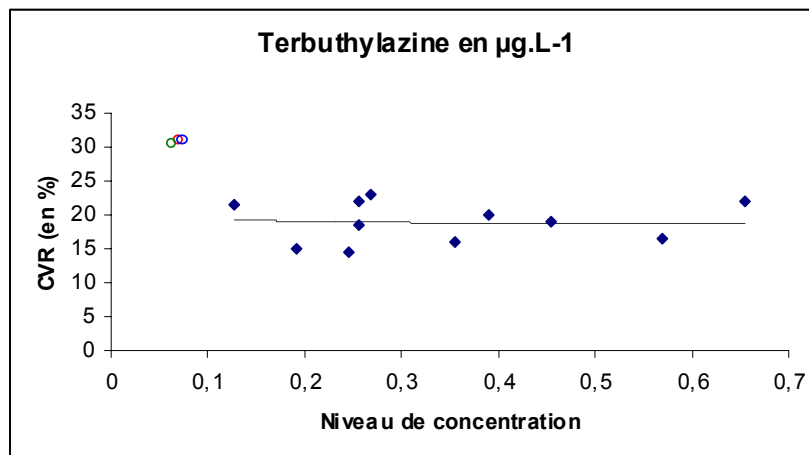
Globalement les valeurs de fidélité obtenues lors de cet essai sont tout à fait comparables à celles que nous avons l'habitude d'observer à de tels niveaux de concentration. Seuls deux cas particuliers sont à signaler, la propazine sur l'eau de surface de type 2 et la terbutylazine.

Pour la propazine sur eau de surface de type 2 nous sommes au dessus des valeurs de reproductibilité habituellement observées avec un CVR \approx 30%. En revanche, sur les autres types d'eaux de surface la reproductibilité observée est conforme à notre barème (CVR \approx 20%).



eau de type 1 - eau de type 2 - eau de type 3

Pour la terbutylazine aussi la reproductibilité des résultats de cet essai est particulièrement élevée avec un CVR \approx 30%, ceci sur les trois types d'eau de surface. Toutefois, c'était la première fois que nous réalisons un essai à un niveau de concentration aussi bas. Probablement nous approchons nous de la limite de quantification réelle des laboratoires sur ce type de matrice.



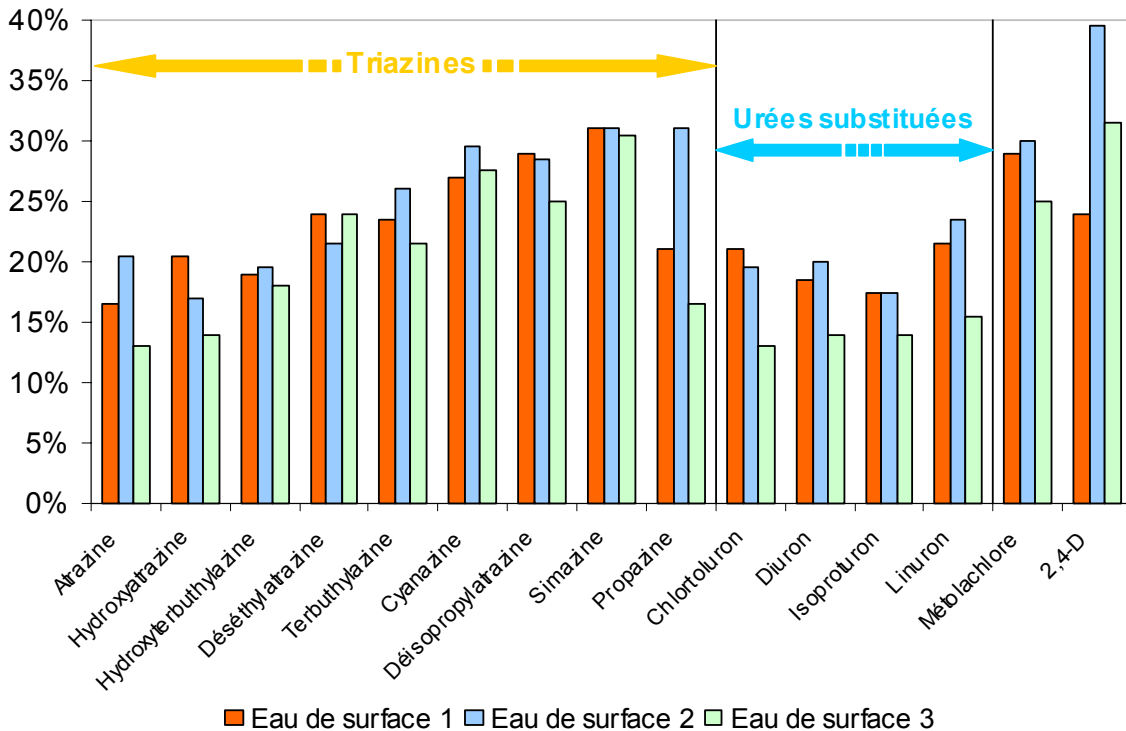
eau de type 1 - eau de type 2 - eau de type 3

Vous trouverez les courbes pour les autres pesticides en annexe 2 du présent fascicule. Vous pourrez y constater que les valeurs de fidélité présentement observées ne sont pas significativement différentes des valeurs observées par le passé.

Effet du type de matrice sur les valeurs de fidélité :

Le graphique ci-dessous représente la reproductibilité (exprimée en coefficient de variation) obtenue pour chaque pesticide présent sur les 3 types d'eau de surface étudiés. Nous avons estimé l'effet "matrice" sur les deux familles de pesticides triazines et urées substituées.

Reproductibilité (en CVR%)



Pour les Triazines, la reproductibilité varie de manière significative selon le type de molécule dosée. Le facteur matrice ne semble pas avoir d'effet systématique sur cette famille de pesticides.

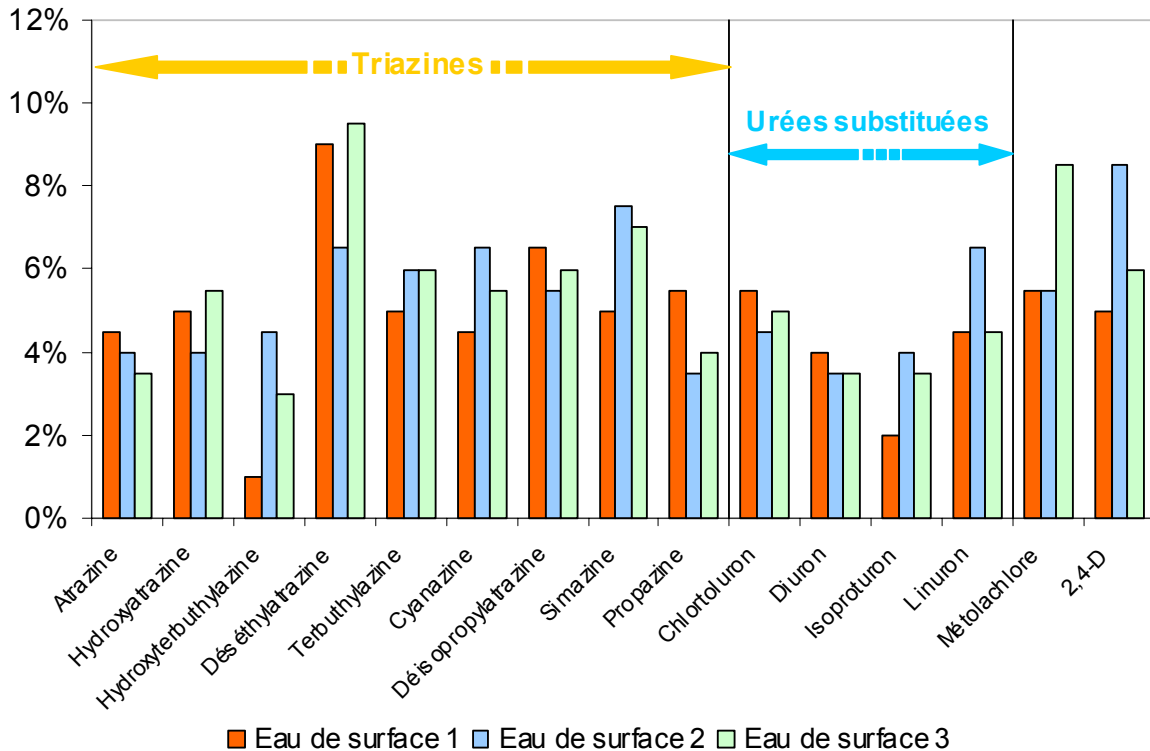
Pour les urées substituées, c'est l'inverse. La reproductibilité varie de manière significative en fonction du type d'eau de surface et pas en fonction de la molécule. La reproductibilité sur l'eau de surface de type 3 (eau de rivière fortement diluée) avoisine les 15% alors que sur les eaux de type 1 et 2 elle se situe plutôt aux alentours de 15-20%.

A noter, pour le 2,4-D, que la reproductibilité des résultats obtenus sur l'eau de type 2 semble plus élevée que les reproductibilités observées sur les eaux de type 1 et 3.

Concernant la répétabilité, le type d'eau de surface n'a eu aucun effet significatif ; ceci pour les deux familles de pesticides étudiées.

Ces résultats concordent avec ce que nous observons régulièrement lors de nos essais (voir annexe 2).

Répétabilité (en CVr%)



APPROCHE DE LA JUSTESSE

Le graphique situé ci-après reprend pour chaque pesticide et pour chaque matrice l'écart entre la valeur ciblée par dopage et celle retrouvée par l'ensemble des participants. Cet écart est le rapport de la concentration observée sur la concentration attendue, exprimé en pourcent. Cette formulation est identique à celle d'un rendement.

Globalement, les valeurs ciblées ont bien été retrouvées par l'ensemble des participants compte tenu de l'erreur de mesure interlaboratoires (qui est la source principale de dispersion des résultats) et de l'incertitude sur le dopage.

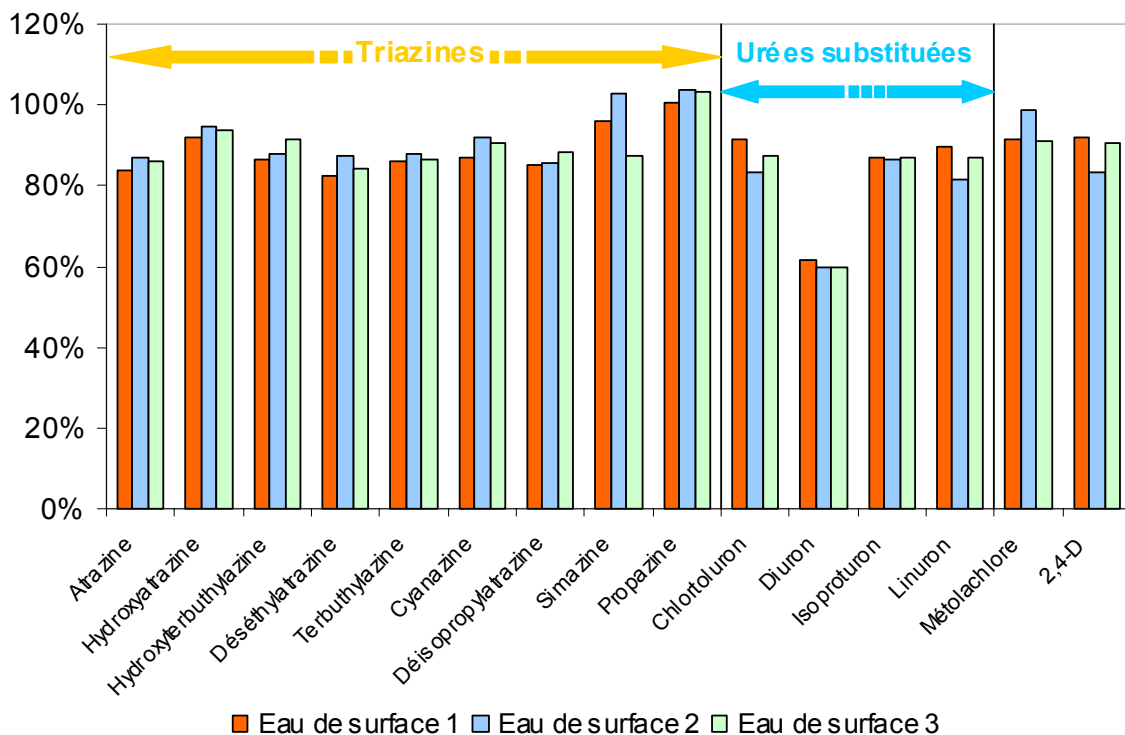
L'écart à la valeur cible se situe majoritairement entre 80 et 90% (80 à 90% de la valeur ciblée est retrouvée), avec des valeurs plus proches de 100% pour quelques molécules (propazine en particulier). Il n'est donc pas exclu que le rendement analytique ait également joué (rendement de la méthode pas tout à fait de 100%). Mais objectivement, on ne peut pas considérer que l'écart à la cible mis en évidence relève d'un biais analytique.

Le cas du diuron tranche tout particulièrement : l'écart à la valeur ciblée est important ; la teneur introduite n'est retrouvée qu'à 60%.

L'origine de cet écart est assurément une erreur de dopage.

En effet, nous avons une expérience conséquente sur cette molécule ; et jamais nous n'avons été confrontés à cette situation laissant supposer que le composé puisse être instable, ou que des phénomènes d'absorption sur les parois du contenant puissent inférer, ou même que l'analyse de ce composé puisse présenter des difficultés particulières dans certaines conditions. Sauf preuve du contraire, nous considérerons donc que la teneur effective des matériaux était celle observée par l'ensemble des participants, et non pas celle ciblée par dopage.

Ecart à la valeur ciblée (en %)



EXAMEN DES RESULTATS AU REGARD DES MODALITES ANALYTIQUES

Le fascicule annexe n°3/3 "Effet lié aux méthodes" traite de l'examen des données au regard des modalités analytiques mises en œuvre.

Les données sont de deux types :

- teneurs observées au cours du présent essai ;
- valeurs de limite de détection (LD) et de quantification (LQ) **déclarées par les laboratoires.**

Les modalités analytiques (notamment l'organisation en filières) sont, elles aussi, déclarées par les participants.

Rappelons en préambule que **la finalité de cet essai n'était pas d'étudier les méthodes** ; pour cela, il aurait fallu procéder très différemment. L'objectif de cet essai était bien d'évaluer la fidélité du dosage des différentes molécules et de contrôler les performances analytiques individuelles des laboratoires.

L'examen des résultats au regard des modalités analytiques n'est intervenu qu'en aval de l'essai, d'une part pour dresser un schéma d'ensemble des pratiques de la profession, d'autre part pour évaluer dans quelle mesure ce schéma concorde avec la dispersion des données.

Il en résulte qu'il ne fallait pas s'attendre à une puissance optimale de détection des effets : d'emblée, il y avait peu de chance pour que tous les effets puissent être mis en évidence ; y compris parmi les effets majeurs (quantitativement importants).

Il en résulte aussi qu'**il faut rester particulièrement prudent avant d'établir un lien de cause à effet direct entre facteurs et effets détectés.**

Prenons un exemple :

Soit deux méthodes de mesure d'un paramètre quelconque. La première (méthode M1) est simple et ne nécessite pas de compétences particulières pour être mise en œuvre, alors que la seconde (M2) est sophistiquée et requière une technicité peu commune. Les deux méthodes sont bien équivalentes (pas plus fiable l'une que l'autre), mais pour être capable de mettre en œuvre M2 il faut nécessairement avoir atteint un niveau de maîtrise élevé.

De facto, le groupe des laboratoires mettant en œuvre M2 est plus performant que le groupe des laboratoires mettant en œuvre M1. Les résultats que ce groupe va produire seront immanquablement plus exacts.

Supposons maintenant qu'un essai interlaboratoires est organisé ; on constate effectivement que les résultats obtenus par les laboratoires mettant en œuvre M2 sont plus exacts que ceux obtenus par les laboratoires travaillant avec M1.

C'est là qu'il faut être prudent : derrière le facteur contrôlé « méthode mise en œuvre », se cache en fait un facteur non contrôlé concomitant, le facteur « technicité du laboratoire ». Affirmer qu'il y a un effet « méthode mise en œuvre » serait fallacieux ; il convient d'être plus factuel en annonçant qu'il y a un effet lié au facteur « méthode mise en œuvre ».

A noter que pour lever le doute la seule solution est de procéder à un nouvel essai au cours duquel tous les laboratoires mettraient en œuvre les 2 méthodes. On verrait bien, alors, que la méthode M1 conduit à des résultats aussi exacts que la méthode M2, indépendamment de la technicité du laboratoire qui la met en œuvre.

Premier constat : la diversité des modalités analytiques est particulièrement importante ; ceci a d'ailleurs encore davantage limité l'efficacité de l'examen des résultats au regard des modalités analytiques.

De l'observation par des outils statistiques des filières analytiques décrites par les participants, il ressort que le mode d'extraction, le type de séparation et le détecteur employé restent les éléments les plus pertinents pour définir des groupes.

Les groupes principaux de filières analytiques sont au nombre de 6, caractérisant près de 80% des filières mises en œuvre :

- 4 groupes majeurs caractérisant deux tiers des filières :
 - Extraction liquide/liquide avec séparation par chromatographie phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse (L/L GC/MS) ;
 - Extraction solide/liquide avec séparation par chromatographie liquide haute performance et détection par barrette de diodes (S/L LC/DAD) ;
 - Extraction liquide/liquide avec séparation par chromatographie phase gazeuse et détecteur par capture d'électrons (L/L GC/ECD) ;
 - Extraction liquide/liquide avec séparation par chromatographie liquide haute performance et détection par barrette de diodes (L/L LC/DAD).
- 2 groupes moins importants :
 - Extraction solide/liquide avec séparation par chromatographie phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse (S/L GC/MS) ;
 - Extraction solide/liquide avec séparation par chromatographie liquide haute performance et détection par spectrométrie de masse double quadripôle (S/L LC/MS/MS).

Les autres groupes identifiables (au nombre de 12) caractérisent les 20% de filières restant.

Les 36 pesticides faisant l'objet de cet essai peuvent être amalgamés en ensembles de composés généralement analysés en même temps (au sein d'une même filière). On retrouve globalement la répartition en familles chimiques dans ces différents ensembles, comme le montre le tableau ci-dessous.

Ensembles de molécules généralement analysées au sein d'une même filière	Familles chimiques	Carbamates	Phénols	
terbutylazine ; atrazine ; simazine ; déséthylatrazine ; déisopropylatrazine ; propazine ; terbutryne ; cyanazine ; métamitron	Triazines sauf hydroxyatrazine et hydroxyterbutylazine et Triazinone			
propyzamide ; métazachlore ; métolachlore ; alachlore	Amides sauf tébutame et oxadixyl			
tébutame ; oxadixyl ; prosulfocarbe		prosulfocarbe		tébutame ; oxadixyl
lindane ; dieldrine ; alpha endosulfan	Organochlorés			
chlortoluron ; diuron ; isoproturon ; linuron ; néburon ; méthabenzthiazuron ; carbendazime	Urées substituées	carbendazime		
hydroxyatrazine ; hydroxyterbutylazine ; aldicarbe ; carbofuran		aldicarbe ; carbofuran		hydroxyatrazine ; hydroxyterbutylazine
2,4-D ; 2,4-MCPA ; dichlorprop ; mécoprop ; dinoterbe	Phénoxyacides		dinoterbe	
pentachlorophénol			pentachlorophénol	

Différents ensembles de molécules généralement analysés en même temps

Le tableau suivant permet d'identifier le ou les type(s) de filières analytiques préférentiel(s) pour chacun de ces ensembles de molécules généralement analysés en même temps.

Ensembles de molécules généralement analysées au sein d'une même filière	Groupes majeurs de filières analytiques				Groupes moins importants		Autres filières diverses
	L/L GC/MS	S/L LC/DAD	L/L GC/ECD	L/L LC/DAD	S/L GC/MS	S/L LC/MS/MS	
terbuthylazine ; atrazine ; simazine ; déséthylatrazine ; déisopropylatrazine ; propazine ; terbutryne ; cyanazine ; métamitron	17,5%	32,5%	0,0%	7,5%	10,0%	7,5%	25,0%
propryzamide ; métazachlore ; métolachlore ; alachlore	17,6%	23,5%	17,6%	5,9%	11,8%	5,9%	17,6%
tébutame ; oxadixyl ; prosulfocarbe	27,3%	18,2%	0,0%	13,6%	9,1%	9,1%	22,7%
lindane ; dieldrine ; alpha endosulfan	31,6%	0,0%	55,3%	0,0%	10,5%	0,0%	2,6%
chlortoluron ; diuron ; isoproturon ; linuron ; néburon ; méthabenzthiazuron ; carbendazime	0,0%	38,5%	0,0%	30,8%	0,0%	10,3%	20,5%
hydroxyatrazine ; hydroxyterbuthylazine ; aldicarbe ; carbofuran	4,8%	33,3%	0,0%	9,5%	0,0%	14,3%	38,1%
2,4-D ; 2,4-MCPA ; dichlorprop ; mécoprop ; dinoterbe	11,1%	37,0%	3,7%	11,1%	3,7%	11,1%	22,2%
pentachlorophénol	38,1%	14,3%	14,3%	0,0%	9,5%	4,8%	19,0%

Fréquence des différentes filières mises en œuvre par les laboratoires

en rouge : groupes majeurs de filières mis en œuvre par plus de 30% des laboratoires
en orange : groupes majeurs de filières mis en œuvre par 15 à 30% des laboratoires
en noir : groupes majeurs de filières mis en œuvre par moins de 15% des laboratoires
en gris : groupes moins importants de filières et autres filières diverses

Si le dosage des organochlorés est essentiellement réalisé en L/L GC/MS ou en L/L GC/ECD, pour les autres ensembles de molécules il y a toujours plusieurs types de filières possibles. Le groupe composite « hydroxyatrazine, hydroxyterbuthylazine, aldicarbe et carbofuran » est même préférentiellement analysé par l'un des groupes de filières définis précédemment comme étant minoritaires. En l'occurrence (voir annexe 2 du fascicule annexe n°3/3), les participants procèdent majoritairement par extraction solide/liquide et séparation en chromatographie liquide haute performance.

Les deux tableaux ci-dessous permettent de comparer les groupes principaux de filières analytiques au regard de deux critères :

- l'écart à la cible (EC en % tel qu'introduit dans le paragraphe précédent portant sur l'approche de la justesse) ;

A noter que les disparités entre eaux de surface préparées n'étant pas significatives, une moyenne valable pour les 3 eaux a été retenue.

- le seuil analytique, exprimé par la LD et la LQ (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) déclarées par les laboratoires.

Les ensembles de molécules généralement analysées en même temps sont distingués.

Ensembles de molécules généralement analysées au sein d'une même filière		Groupes majeurs de filières analytiques				Groupes moins importants	
		L/L GC/MS	S/L LC/DAD	L/L GC/ECD	L/L LC/DAD	S/L GC/MS	S/L LC/MS/MS
Triazines <i>sauf</i> hydroxyatrazine et hydroxyterbutylazine et Triazinone	terbutylazine	EC=83% LD=0,009 LQ=0,030	EC=83% LD=0,017 LQ=0,050		EC= - LD=0,033 LQ=0,050	EC=87% LD=0,008 LQ=0,025	EC=93% LD=0,005 LQ=0,020
	atrazine	EC=89% LD=0,010 LQ=0,040	EC=81% LD=0,017 LQ=0,050		EC=78% LD=0,016 LQ=0,050	EC=88% LD=0,008 LQ=0,025	EC=97% LD=0,005 LQ=0,020
	simazine	EC=93% LD=0,010 LQ=0,025	EC=114% LD=0,010 LQ=0,023		EC=79% LD=0,005 LQ=0,010	EC=96% LD=0,010 LQ=0,020	EC=96% LD=0,010 LQ=0,030
	déséthylatrazine	EC=84% LD=0,010 LQ=0,040	EC=77% LD=0,017 LQ=0,050		EC=96% LD=0,016 LQ=0,050	EC=92% LD=0,008 LQ=0,025	EC=88% LD=0,005 LQ=0,020
	déisopropyl atrazine	EC=52% LD=0,015 LQ=0,040	EC=90% LD=0,017 LQ=0,050		EC=78% LD=0,026 LQ=0,050	EC=104% LD=0,013 LQ=0,038	EC=95% LD=0,005 LQ=0,020
	propazine	EC=105% LD=0,009 LQ=0,030	EC=96% LD=0,017 LQ=0,050		EC=86% LD=0,050 LQ=0,050	EC=69% LD=0,009 LQ=0,028	EC=113% LD=0,005 LQ=0,020
	terbutryne	LD=0,006 LQ=0,020	LD=0,017 LQ=0,050		LD=0,007 LQ=0,020	LD=0,015 LQ=0,050	LD=0,008 LQ=0,023
	cyanazine	EC=86% LD=0,010 LQ=0,040	EC=92% LD=0,013 LQ=0,050		EC=89% LD=0,016 LQ=0,050	EC=78% LD=0,015 LQ=0,050	EC=112% LD=0,005 LQ=0,020
	métamitron	LD=0,028 LQ=0,060	LD=0,017 LQ=0,050				LD=0,006 LQ=0,020
Amides <i>sauf</i> tébutame et oxadixyl	propyzamide	LD=0,020 LQ=0,050	LD=0,010 LQ=0,020	LD=0,002 LQ=0,010		LD=0,003 LQ=0,010	LD=0,008 LQ=0,023
	métazachlore	LD=0,017 LQ=0,050	LD=0,019 LQ=0,050	LD=0,015 LQ=0,050	LD=0,050 LQ=0,100	LD=0,009 LQ=0,030	LD=0,008 LQ=0,023
	métolachlore	EC=83% LD=0,012 LQ=0,035	EC=90% LD=0,020 LQ=0,075	EC=119% LD=0,017 LQ=0,050	EC=100% LD=0,035 LQ=0,045	EC=107% LD=0,005 LQ=0,020	EC=103% LD=0,008 LQ=0,023
	alachlore	LD=0,007 LQ=0,020	LD=0,033 LQ=0,100	LD=0,010 LQ=0,020	LD=0,050 LQ=0,050	LD=0,010 LQ=0,035	LD=0,008 LQ=0,023
tébutame et oxadixyl + prosulfocarbe (Carbamate)	tébutame	LD=0,006 LQ=0,020	LD=0,025 LQ=0,075		LD=0,027 LQ=0,060	LD=0,011 LQ=0,033	LD=0,008 LQ=0,023
	oxadixyl	LD=0,006 LQ=0,025	LD=0,033 LQ=0,100		LD=0,020 LQ=0,100	LD=0,015 LQ=0,050	LD=0,008 LQ=0,023
	prosulfocarbe	LD=0,024 LQ=0,080	LD=0,017 LQ=0,050		LD=0,025 LQ=0,070		LD=0,005 LQ=0,020
Organochlorés	lindane	LD=0,004 LQ=0,010		LD=0,003 LQ=0,006		LD=0,006 LQ=0,020	
	dieldrine	LD=0,006 LQ=0,020		LD=0,003 LQ=0,007		LD=0,005 LQ=0,020	
	alpha endosulfan	LD=0,004 LQ=0,010		LD=0,003 LQ=0,009		LD=0,015 LQ=0,050	

Comparaison des groupes principaux de filières analytiques (partie 1/2)

LD et LQ : limites de détection et de quantification en µg.L⁻¹ EC : écart à la valeur ciblée, exprimé comme un rendement en %

en italique : LD/LQ singulièrement élevées.

- : valeurs aberrantes écartées.

? : valeurs non fournies.

Code couleur : identique à celui du tableau "Fréquence des différentes filières mises en œuvre par les laboratoires" page 13/19.

Ensembles de molécules généralement analysées au sein d'une même filière		Groupes majeurs de filières analytiques				Groupes moins importants	
		L/L GC/MS	S/L LC/DAD	L/L GC/ECD	L/L LC/DAD	S/L GC/MS	S/L LC/MS/MS
Urées substituées + carbendazime (Carbamate)	chlortoluron		EC=91% LD=0,017 LQ=0,050		EC=82% LD=0,017 LQ=0,050		EC=104% LD=0,005 LQ=0,020
	diuron		EC=59% LD=0,017 LQ=0,050		EC=60% LD=0,016 LQ=0,050		EC=69% LD=0,005 LQ=0,020
	isoproturon		EC=90% LD=0,017 LQ=0,050		EC=80% LD=0,016 LQ=0,050		EC=96% LD=0,005 LQ=0,020
	linuron		EC=86% LD=0,017 LQ=0,050		EC=75% LD=0,016 LQ=0,045		EC=93% LD=0,008 LQ=0,023
	néburon		LD=0,016 LQ=0,050		LD=0,017 LQ=0,050		LD=0,005 LQ=0,020
	méthabenz thiazuron		LD=0,020 LQ=0,050		LD=0,017 LQ=0,050		LD=0,005 LQ=0,020
	carbendazime		LD=0,017 LQ=0,050		LD=0,025 LQ=0,050		LD=0,005 LQ=0,020
Hydroxyatrazine et hydroxyterbuthylazine + aldicarbe et carbofuran (Carbamates)	hydroxyatrazine		EC=99% LD=0,017 LQ=0,050				EC=109% LD=0,005 LQ=0,020
	hydroxy terbuthylazine		EC= - LD=0,012 LQ=0,038				EC=94% LD=0,005 LQ=0,020
	aldicarbe		LD=0,017 LQ=0,050		LD=0,030 LQ=0,080		LD=0,005 LQ=0,020
	carbofuran	LD=0,030 LQ=0,050	LD=0,017 LQ=0,050		LD=0,025 LQ=0,070		LD=0,008 LQ=0,023
Phénoxyacides + dinoterbe (Phénol)	2,4-D		EC=90% LD=0,020 LQ=0,050		EC= - LD=0,040 LQ=0,080	EC=117% LD=0,030 LQ=0,100	EC=88% LD=0,005 LQ=0,020
	2,4-MCPA		LD=0,017 LQ=0,050			LD=0,015 LQ=0,050	LD=0,005 LQ=0,020
	dichlorprop		LD=0,017 LQ=0,050	LD=0,017 LQ=0,050		LD=0,015 LQ=0,050	LD=0,005 LQ=0,020
	mécoprop		LD=0,019 LQ=0,050			LD=0,015 LQ=0,050	LD=0,005 LQ=0,020
	dinoterbe	LD=0,015 LQ=0,050	LD=0,027 LQ=0,085		LD=0,029 LQ=0,038		LD=0,008 LQ=0,023
pentachlorophénol (Phénol)	pentachloro phénol	LD=0,020 LQ=0,050	LD=0,011 LQ=0,035	LD=0,004 LQ=0,013		LD= ? LQ= ?	LD= ? LQ= ?

Comparaison des groupes principaux de filières analytiques (partie 2/2)

LD et LQ : limites de détection et de quantification en $\mu\text{g.L}^{-1}$ EC : écart à la valeur ciblée, exprimé comme un rendement en %
 en italique : LD/LQ singulièrement élevés. - : valeurs aberrantes écartées. ? : valeurs non fournies.
 Code couleur : identique à celui du tableau "Fréquence des différentes filières mises en œuvre par les laboratoires" page 13/19.

Des disparités peuvent être observées dans ces tableaux.

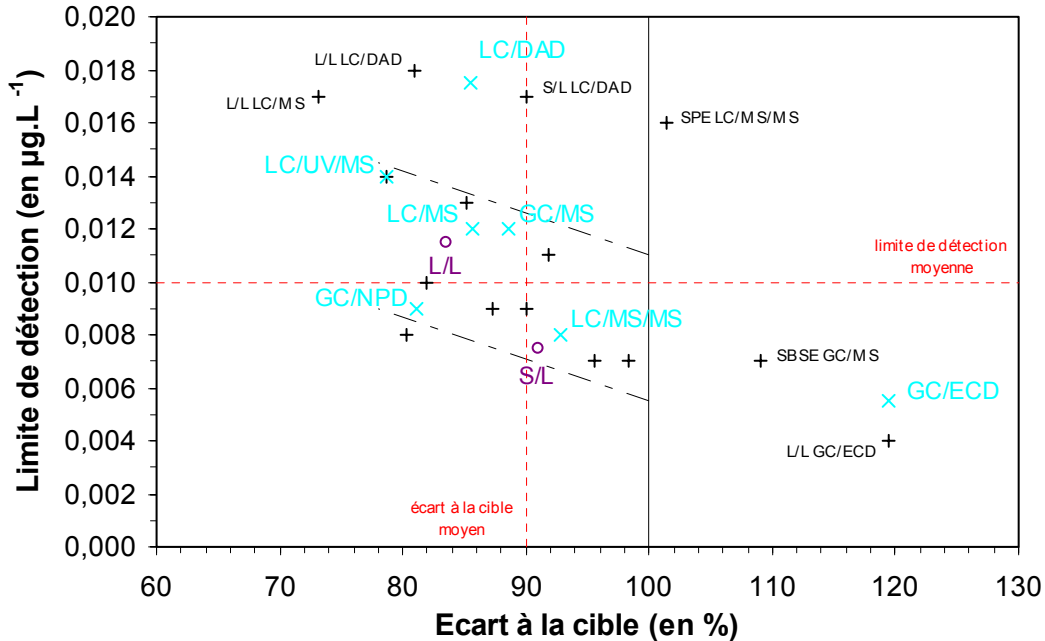
Des disparités liées au composé tout d'abord.

Ensembles de molécules généralement analysées au sein d'une même filière		Limite de détection en $\mu\text{g.L}^{-1}$	Limite de quantification en $\mu\text{g.L}^{-1}$	Pour mémoire (déjà traité dans un paragraphe précédent) : écart à la valeur ciblée en %
Triazines sauf hydroxyatrazine et hydroxyterbutylazine et Triazinone	terbutylazine	0,009	0,026	90%
	atrazine			87%
	simazine			96%
	déséthylatrazine			86%
	propazine			101%
	terbutryne			
	cyanazine			87%
	déisopropylatrazine			0,014
Amides sauf tébutame et oxadixyl	métamitron	0,017	0,049	
	propyzamide	0,009	0,026	
	alachlore	0,013	0,038	
	métazachlore	0,017	0,049	99%
métolachlore				
tébutame et oxadixyl + prosulfocarbe (Carbamate)	tébutame	0,017	0,049	
	oxadixyl			
	prosulfocarbe			
Organochlorés	lindane	0,003	0,009	
	dieldrine			
	alpha endosulfan			
Urées substituées + carbendazime (Carbamate)	chlortoluron	0,015	0,044	90%
	diuron			59%
	isoproturon			93%
	linuron			97%
	néburon			
	méthabenzthiazuron			
carbendazime				
Hydroxyatrazine et hydroxyterbutylazine + aldicarbe et carbofuran (Carbamates)	hydroxyatrazine	0,017	0,049	99%
	hydroxyterbutylazine			94%
	aldicarbe			
	carbofuran			
Phénoxyacides + dinoterbe (Phénol)	2,4-D	0,017	0,049	90%
	2,4-MCPA			
	dichlorprop			
	mécoprop			
	dinoterbe			
pentachlorophénol (Phénol)	pentachlorophénol	0,017	0,049	

Disparités liées au composé, en termes de seuil analytique et d'écart à la teneur ciblée par dopage

Globalement, le dosage des pesticides concernés par cet essai présente une limite de détection déclarée de l'ordre de $0,010 \mu\text{g.L}^{-1}$ et une limite de quantification déclarée de l'ordre de $0,040 \mu\text{g.L}^{-1}$. Mais des écarts existent d'un ensemble de molécules à l'autre. Les organochlorés s'illustrent à cet égard ; une LD et une LQ déclarées particulièrement basses sont liées à ce groupe de molécules.

Des disparités liées au groupe de filières analytiques existent aussi, comme en témoigne le schéma ci-dessous.



Disparités liées au groupe de filières analytiques, en termes de seuil analytique et d'écart à la teneur ciblée par dopage

abréviations employées dans ce schéma

type d'extraction

- S/L = solide/liquide
- L/L = liquide/liquide
- SPE = extraction en phase solide en ligne
- SBSE = extraction sur barreau magnétique absorbant

mode de séparation

- LC = chromatographie liquide haute performance
- GC = chromatographie phase gazeuse

détecteur

- DAD = barrette de diodes
- MS = spectrométrie de masse
- UV/MS = spectrométrie UV et spectrométrie de masse
- MS/MS = spectrométrie de masse double quadripôle
- NPD = détecteur azote - phosphore
- ECD = détecteur à capture d'électrons

Ce schéma représente conjointement la composante de l'écart à la cible observé (EC) liée au groupe de filières analytiques (en abscisse) et la composante de la limite de détection déclarée par les participants (LD) liée au groupe de filières analytiques (en ordonnée).

Note : pour obtenir la limite de quantification, il suffit de multiplier LD par 3 (voir Partie 2 du fascicule annexe 3/3).

On peut constater une répartition des points selon la diagonale descendante :

- les analyses effectuées grâce à une filière reposant sur une séparation LC et une détection DAD (LC/DAD du schéma) présentent globalement une LD déclarée plus élevée et un EC observé plus bas que les analyses effectuées grâce à une filière reposant sur une séparation GC et une détection ECD (GC/ECD du schéma).
- les analyses effectuées grâce à une filière reposant sur une extraction L/L (L/L du schéma) présentent globalement une LD déclarée plus élevée et un EC observé plus bas que les analyses effectuées grâce à une filière reposant sur une extraction S/L (S/L du schéma).

RESUME ET CONCLUSION

Commandité à notre Association A.G.L.A.E. par l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne, cet essai a permis de tester en situation l'analyse de 36 pesticides par une petite quarantaine de laboratoires.

La liste des participants était initialement limitée aux 13 établissements mandatés par l'Agence. Avec l'accord de l'Agence, d'autres laboratoires membres d'A.G.L.A.E. ont pu être inscrits ; nous tenons tout particulièrement à l'en remercier. Ces participations supplémentaires ont permis d'asseoir les observations effectuées (exploitation statistique plus robuste).

La qualité des échantillons préparés pour la circonstance était satisfaisante. Les objectifs visés ont pu être atteints.

En premier lieu, la fidélité du dosage sur une eau de surface des composés concernés a pu être évaluée. Les valeurs de reproductibilité obtenues se situent globalement dans la lignée de celles déjà observées par le passé. Un effet lié aux charges en COT et MEST a été mis en évidence pour le dosage des urées substituées, famille de molécules pour laquelle on observe que moins l'eau est chargée, meilleure est la reproductibilité.

En second lieu, des indicateurs de performances analytiques ont pu être produits. Ils permettront à chaque laboratoire d'enrichir son système de contrôle externe de qualité, qui (rappelons-le) a pour objectif de vérifier que le système de contrôle interne est efficace.

Valeurs de fidélité et indicateurs de performances permettront à chacun d'ajuster ses calculs d'incertitude, selon les dispositions prévues par la norme faisant référence sur la question (T 90-220) ; ceci éventuellement à l'aide des outils fournis par notre Association (voir 'Lisez moi'.pdf du répertoire 'Incertitudes').

Enfin, cet essai a été l'occasion de dresser un schéma général des pratiques analytiques de la profession pour le dosage en « multi-méthodes » des molécules concernées. Ce schéma a ensuite été confronté aux teneurs observées, révélant en particulier une corrélation avec le type d'extraction et le détecteur employé.

ANNEXES CI-APRES

Objet du document	Nature	Nb de pages
Nombres de résultats satisfaisants, discutables et non satisfaisants ; pour chaque molécule présente et sur chaque matériau	<i>Annexe 1</i>	5
Comparaison des valeurs de fidélité obtenues aux variations connues selon le niveau de concentration	<i>Annexe 2</i>	7
Liste des participants	<i>Annexe 3</i>	2
Glossaire	<i>Annexe 4</i>	2

Annexe 1

Nombres de résultats satisfaisants, discutables et non satisfaisants ; pour chaque molécule présente et sur chaque matériau

Dans les pages qui suivent, se trouvent les graphiques présentant les nombres de résultats satisfaisants, discutables et non satisfaisants ; ceci pour chaque composé présent et sur chaque matériau.

La première page concerne :

- simazine ;
- terbuthylazine ;
- hydroxyterbuthylazine ;
- atrazine ;
- hydroxyatrazine ;
- déséthylatrazine.

La seconde page concerne :

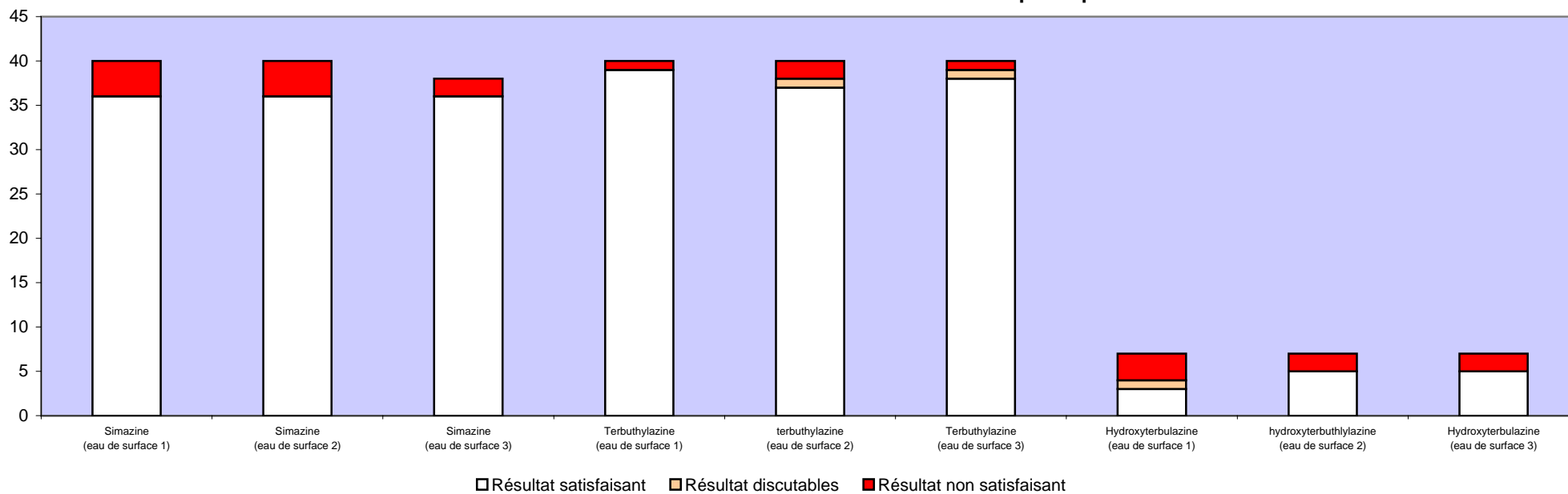
- déisopropylatrazine ;
- cyanazine ;
- propazine ;
- 2,4-D ;
- métolachlore.

La troisième page concerne :

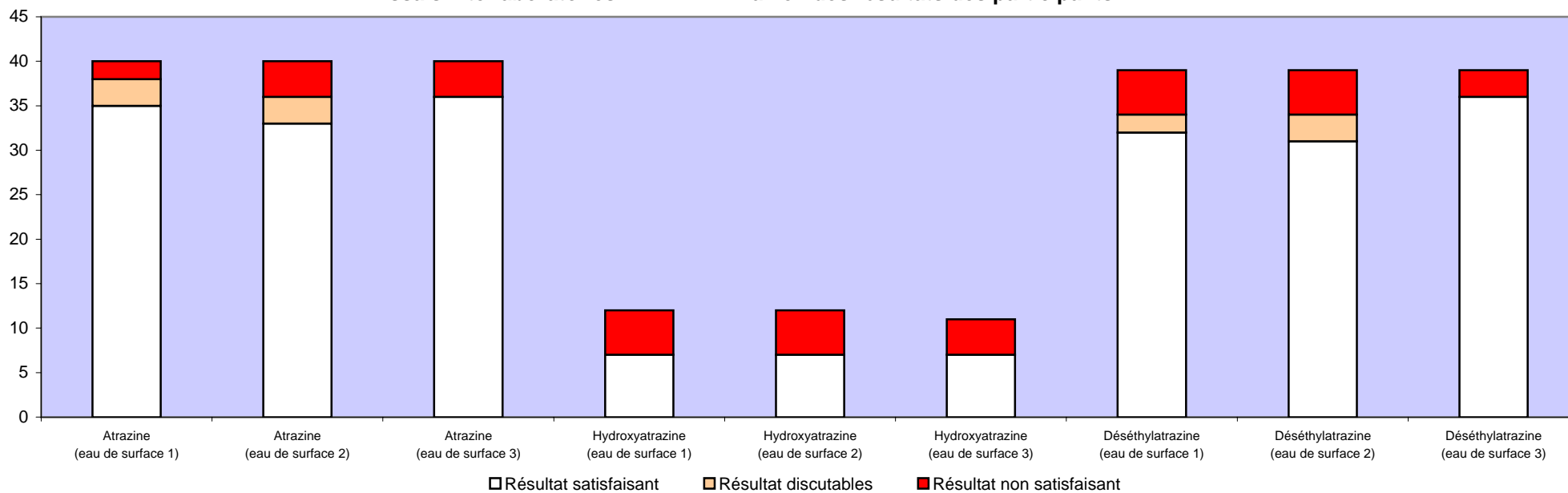
- chlortoluron ;
- diuron ;
- isoproturon ;
- linuron.

Attention : il n'y a pas de pagination !

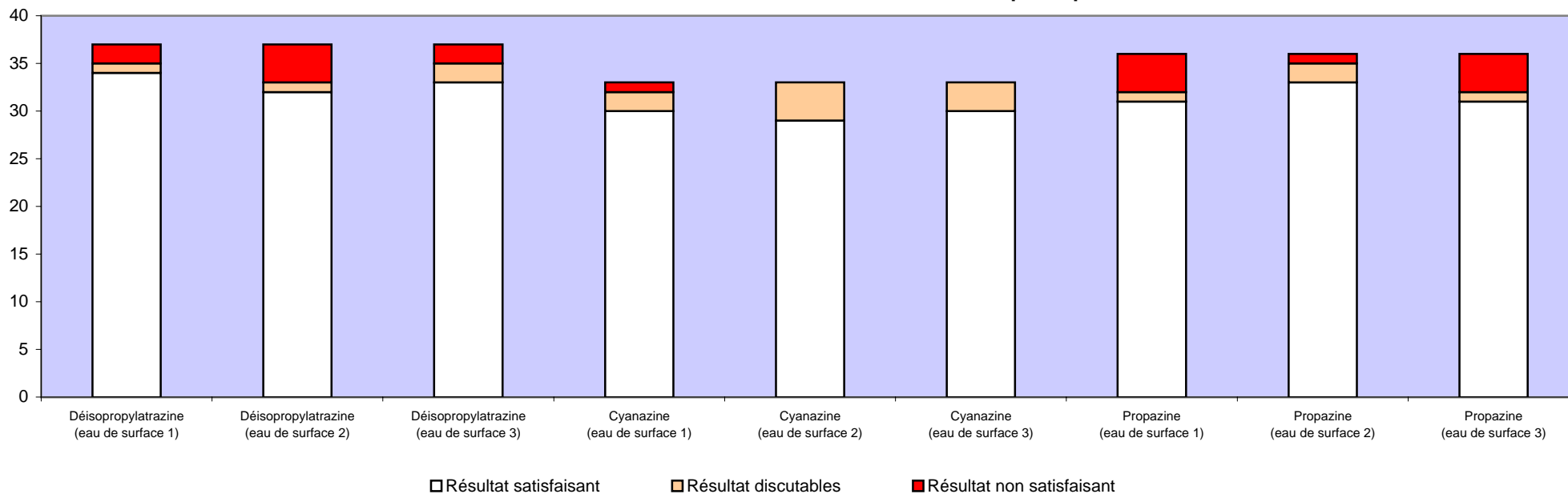
Essais interlaboratoires "MMLB" - Examen des résultats des participants



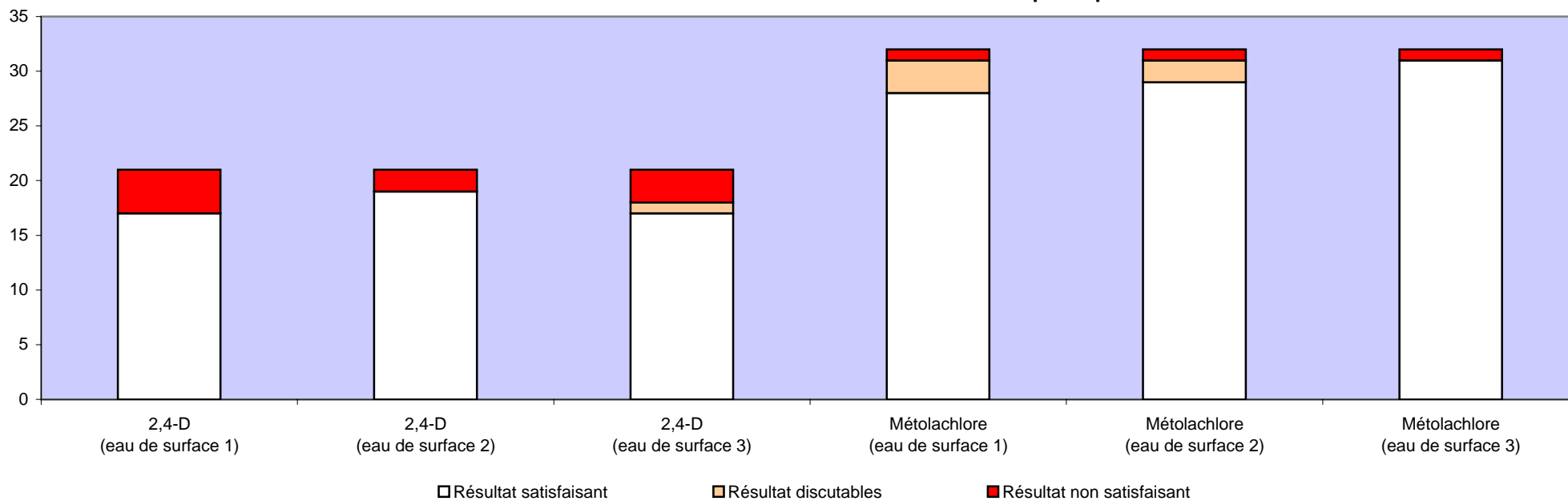
Essais interlaboratoires "MMLB" - Examen des résultats des participants



Essais interlaboratoires "MMLB" - Examen des résultats des participants

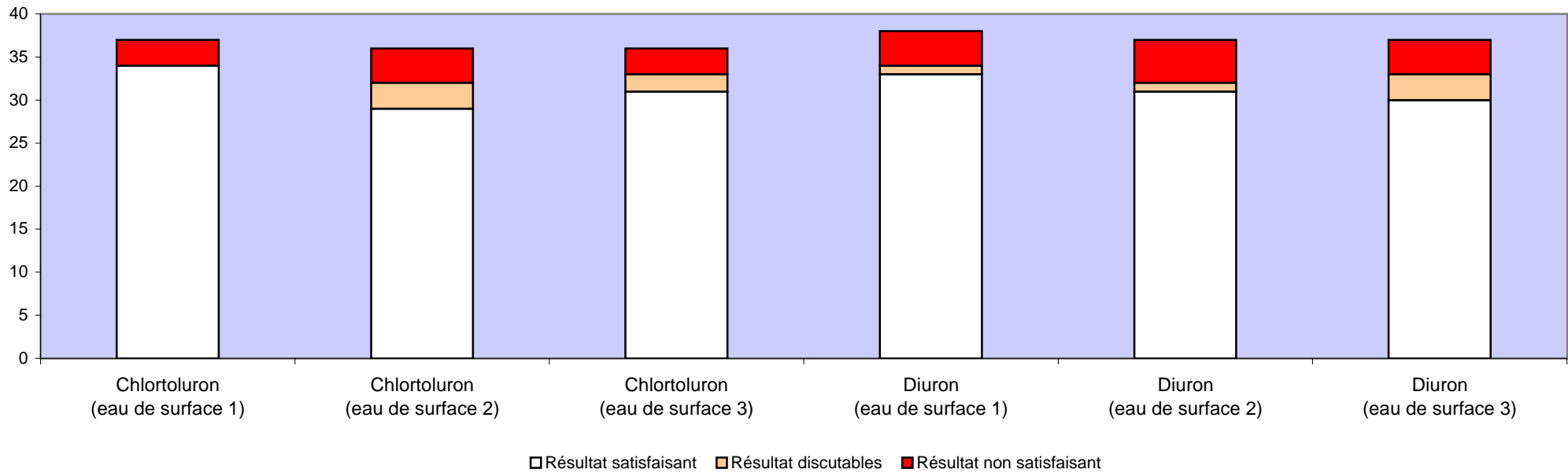


Essais interlaboratoires "MMLB" - Examen des résultats des participants

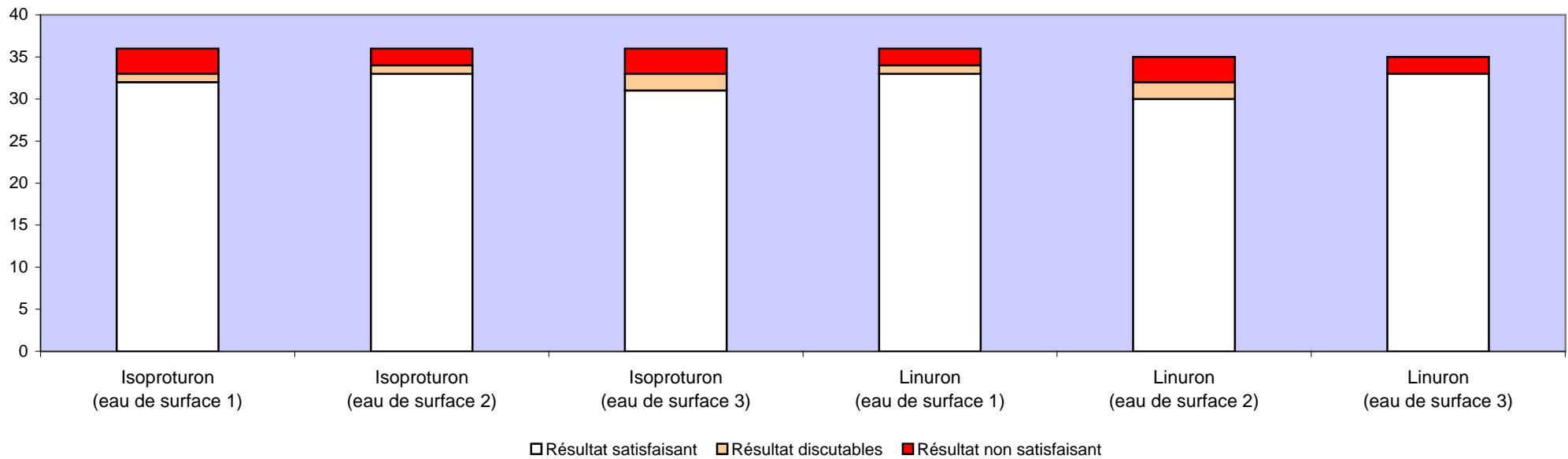


Essais interlaboratoires "MMLB" - Examen des résultats des participants

Essais interlaboratoires "MMLB" - Examen des résultats des participants



Essais interlaboratoires "MMLB" - Examen des résultats des participants



Annexe 2

Comparaison des valeurs de fidélité obtenues aux variations connues selon le niveau de concentration

Dans les pages qui suivent, se trouvent les graphiques présentant l'évolution connue de la fidélité en fonction du niveau de concentration.

La répétabilité et la reproductibilité sont exprimés en terme de coefficient de variation (CV%).

Sur ces graphiques, sont placés les points relatifs au présent essai.

La première page concerne :

- atrazine ;
- déséthylatrazine.

La seconde page concerne :

- déisopropylatrazine ;
- propazine.

La troisième page concerne :

- simazine ;
- terbuthylazine.

La quatrième page concerne :

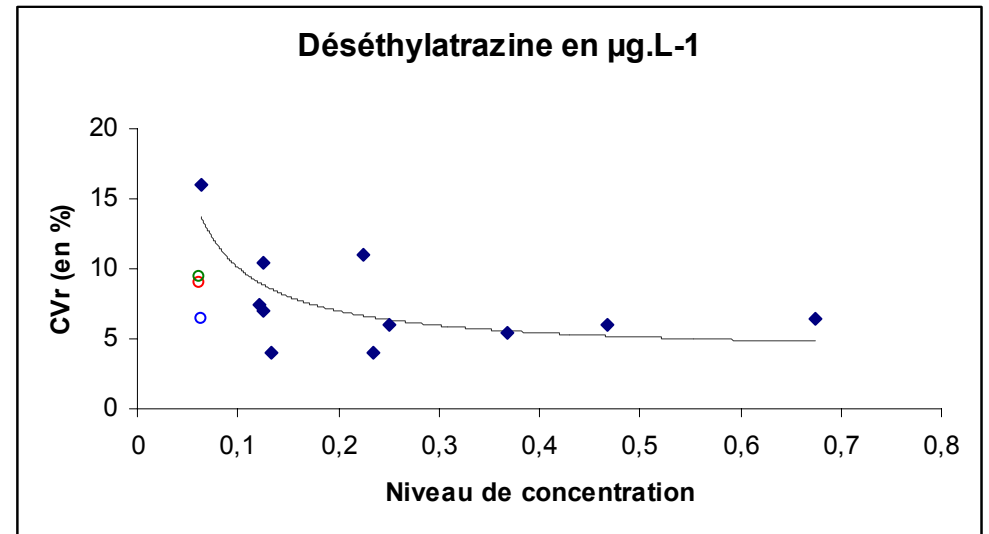
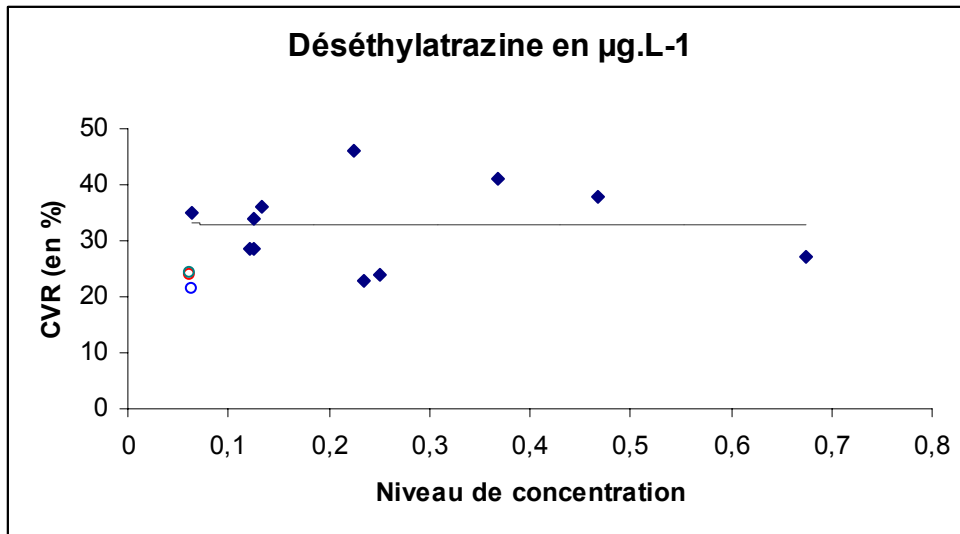
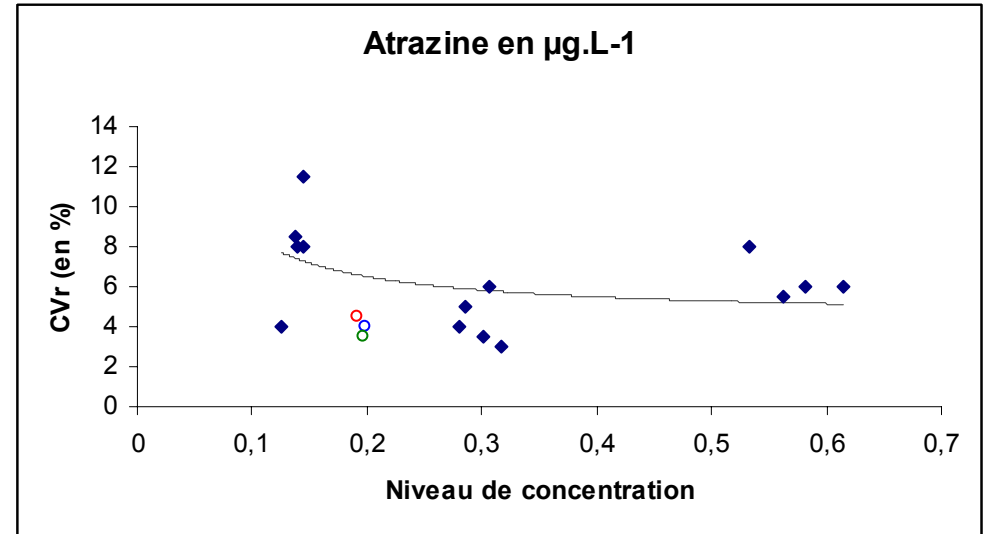
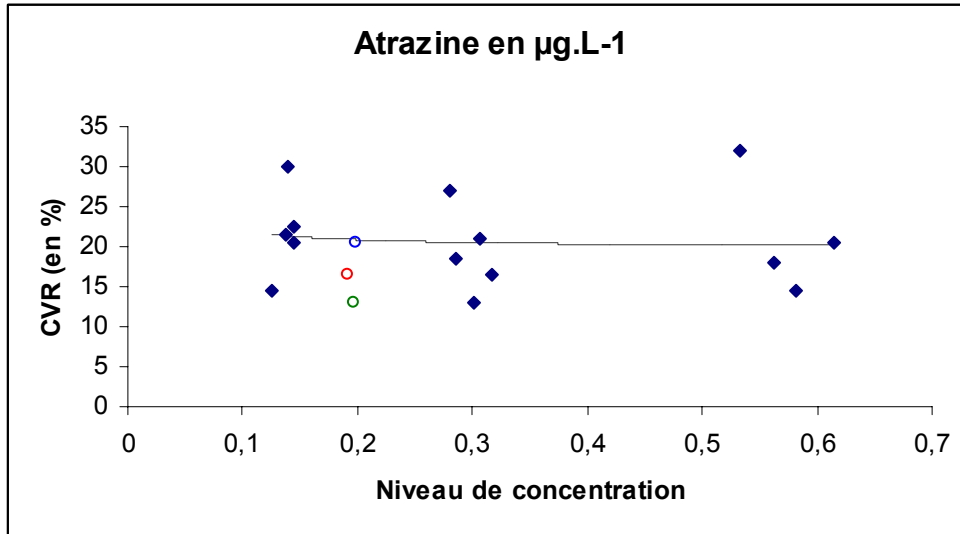
- chlortoluron ;
- diuron.

La cinquième page concerne :

- isoproturon ;
- linuron.

Attention : il n'y a pas de pagination !

COMPARAISON DES VALEURS DE FIDELITE AUX BAREMES "AGLAE"



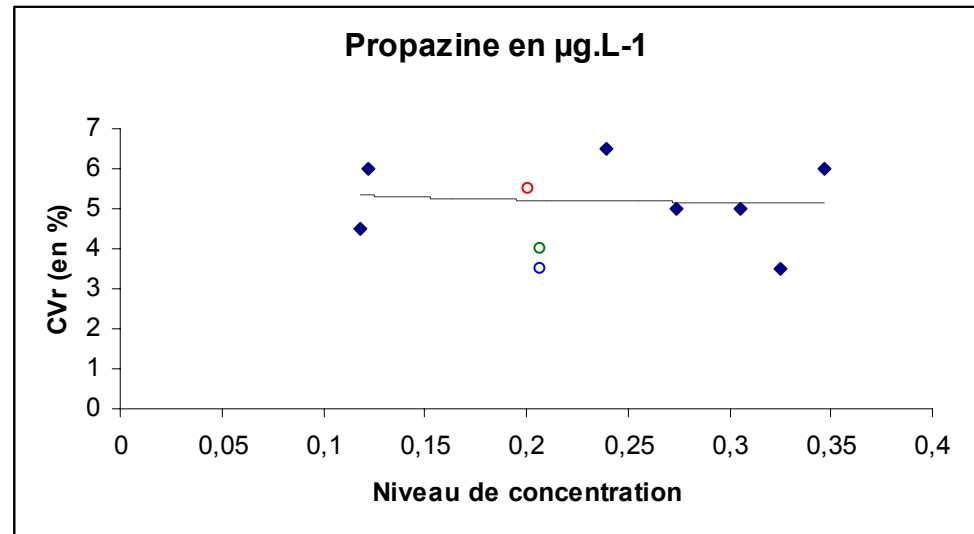
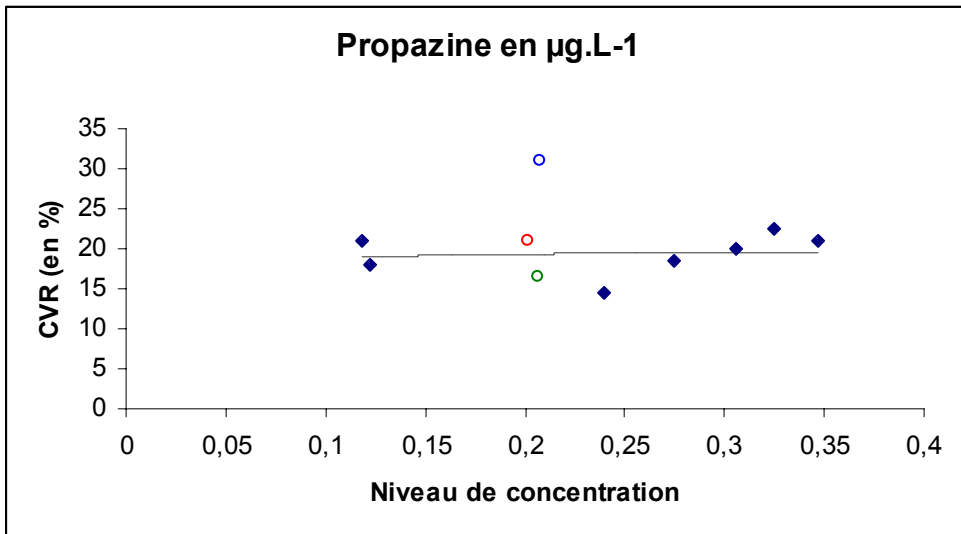
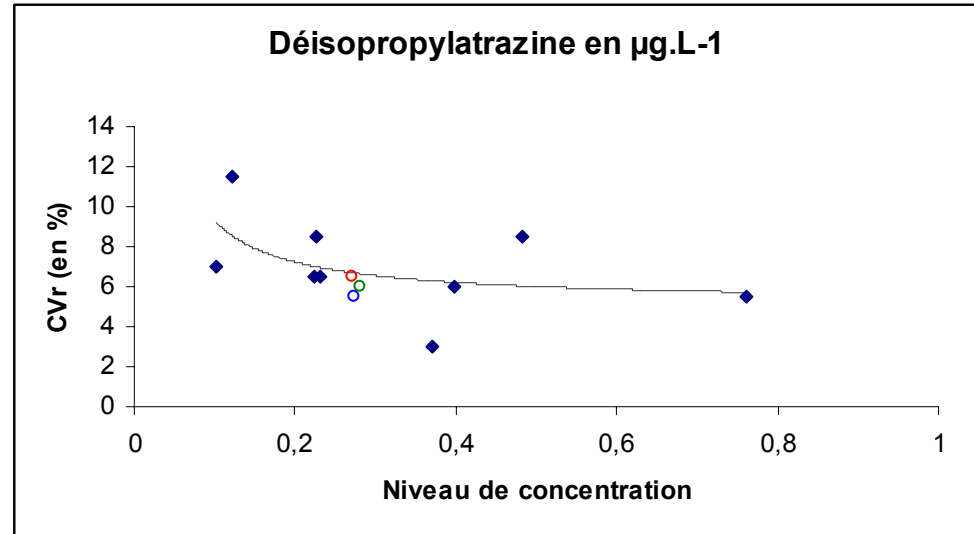
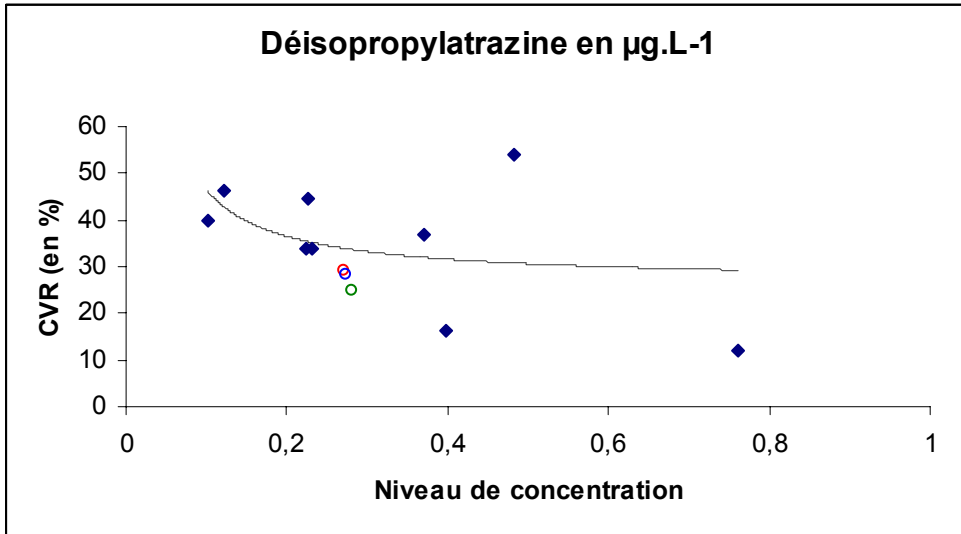
Les losanges : résultats obtenus lors des essais AGLAE

Les ronds : résultats obtenus lors de l'essai "pesticides"

En rouge

 : Eau de surface 1 - En bleu : Eau de surface 2 – En vert : Eau de surface 3

COMPARAISON DES VALEURS DE FIDELITE AUX BAREMES "AGLAE"

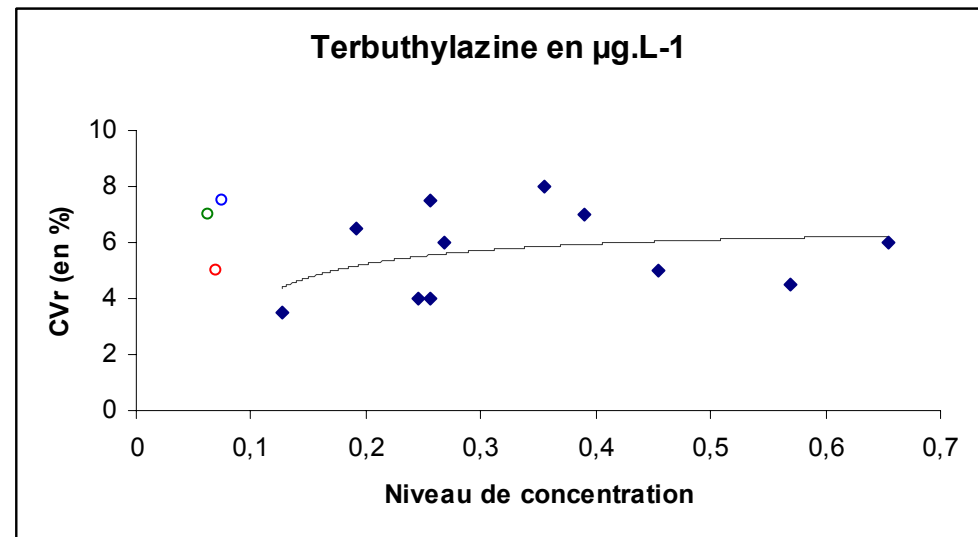
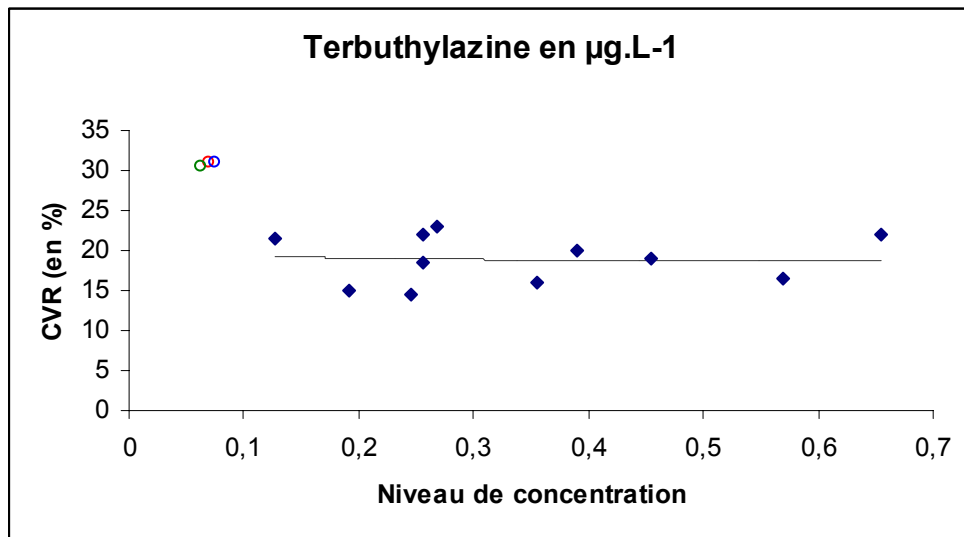
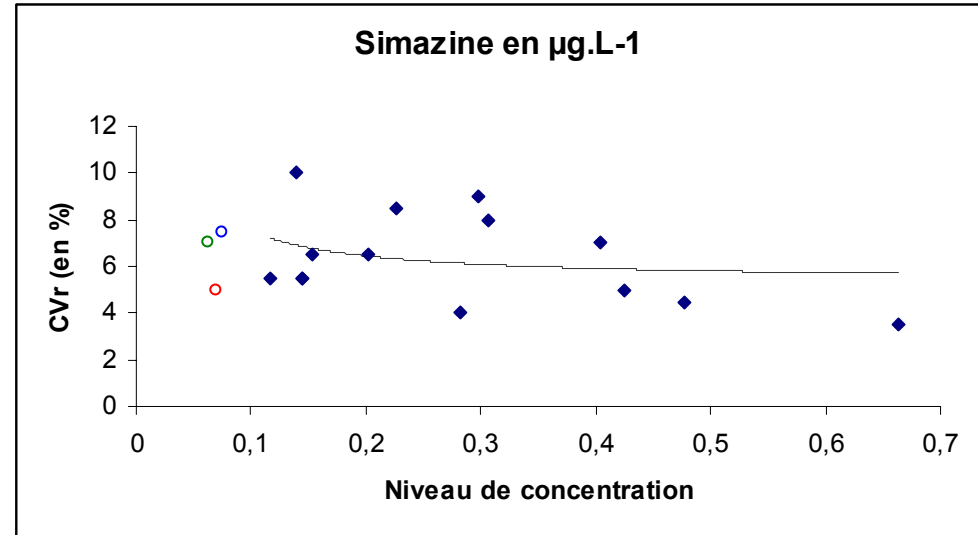
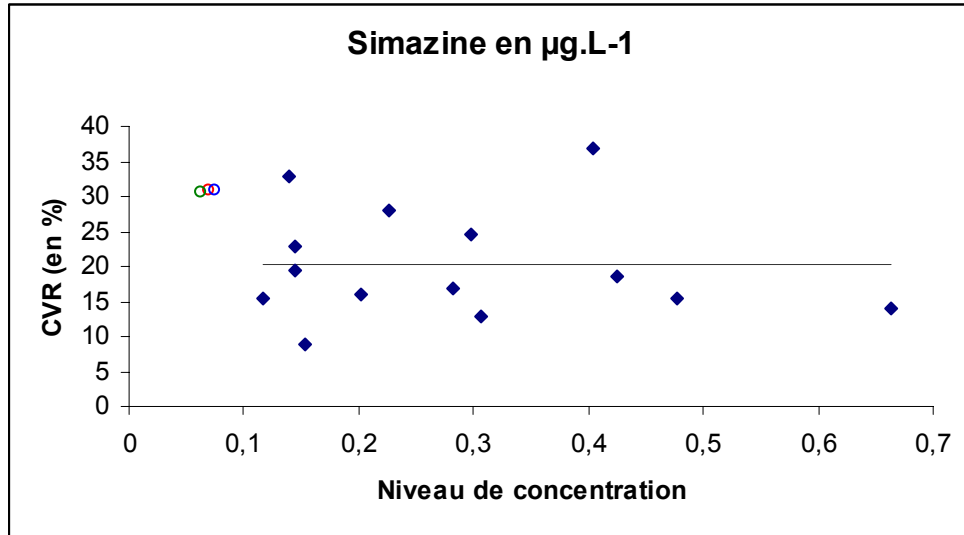


Les losanges : résultats obtenus lors des essais AGLAE

Les ronds : résultats obtenus lors de l'essai "pesticides"

En rouge : Eau de surface 1 - En bleu : Eau de surface 2 – En vert : Eau de surface 3

COMPARAISON DES VALEURS DE FIDELITE AUX BAREMES "AGLAE"



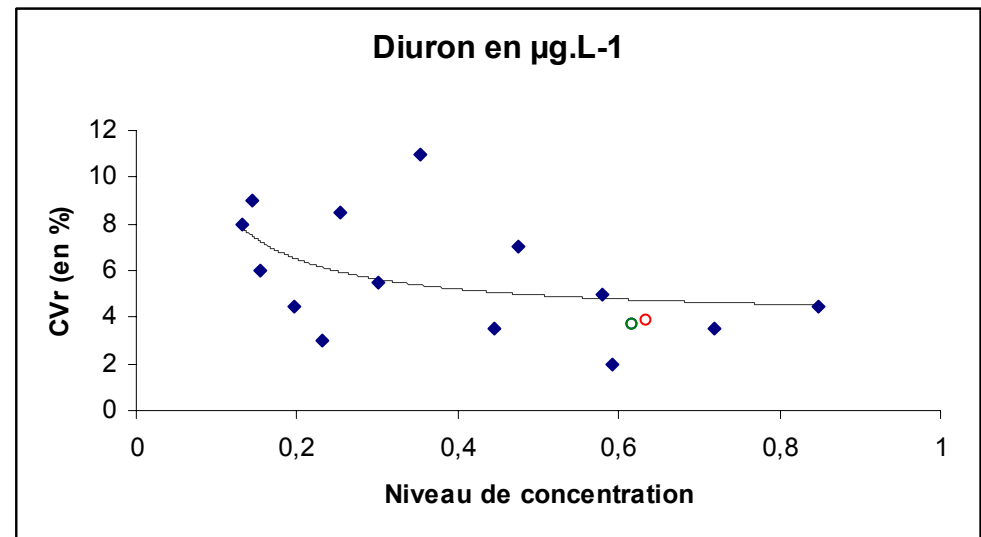
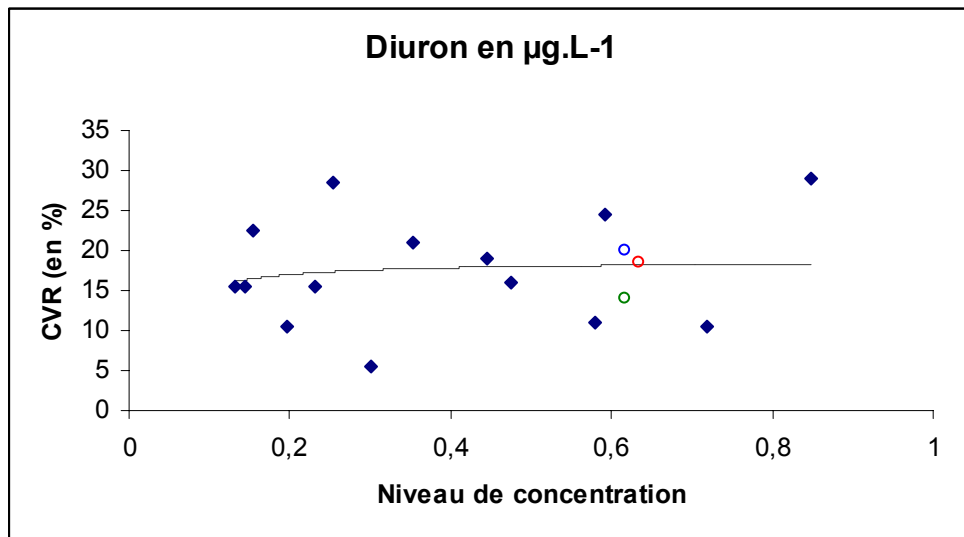
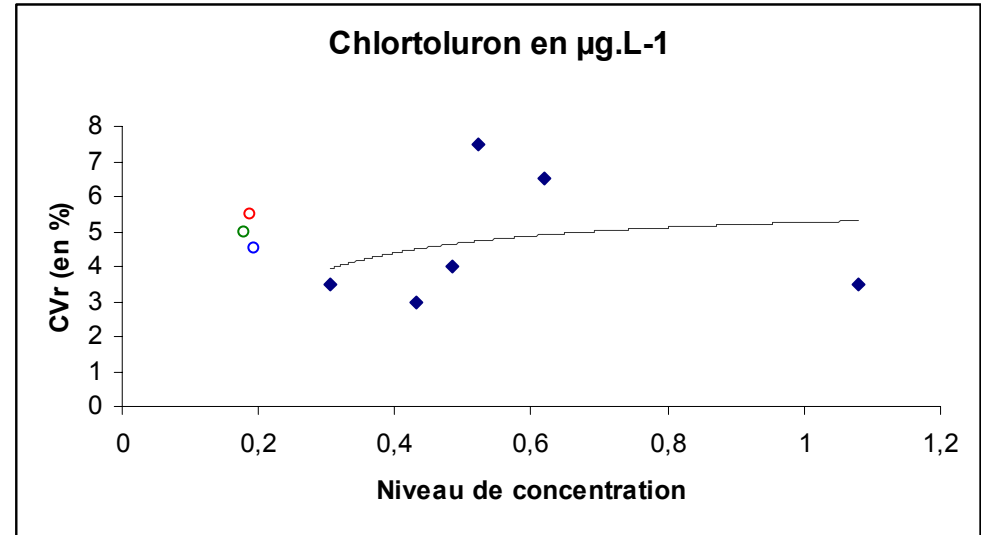
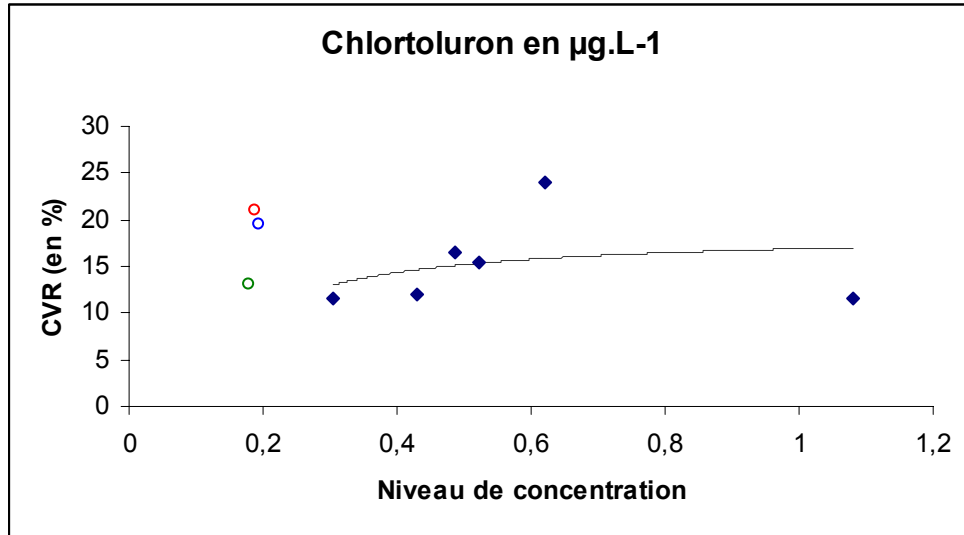
Les losanges : résultats obtenus lors des essais AGLAE

Les ronds : résultats obtenus lors de l'essai "pesticides"

En rouge

 : Eau de surface 1 - En bleu : Eau de surface 2 – En vert : Eau de surface 3

COMPARAISON DES VALEURS DE FIDELITE AUX BAREMES "AGLAE"



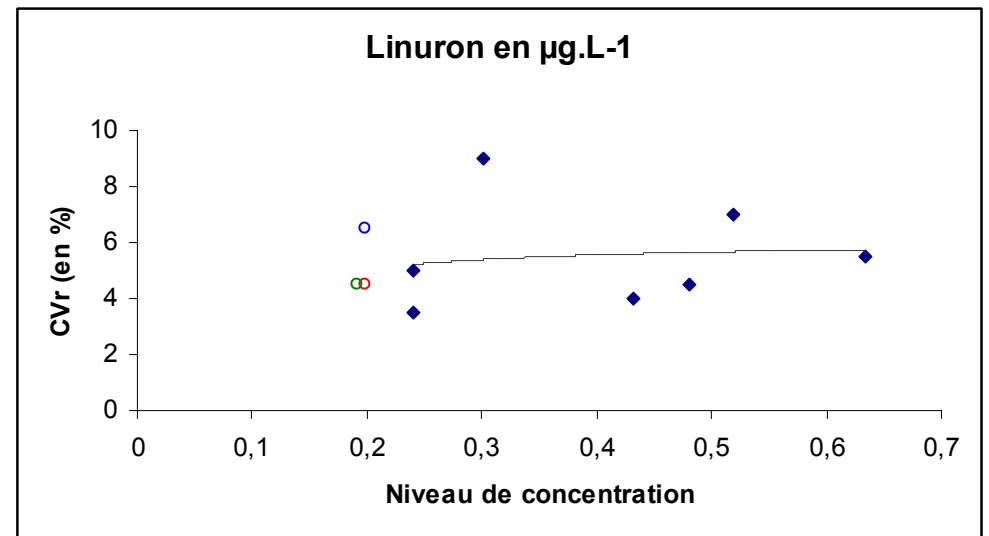
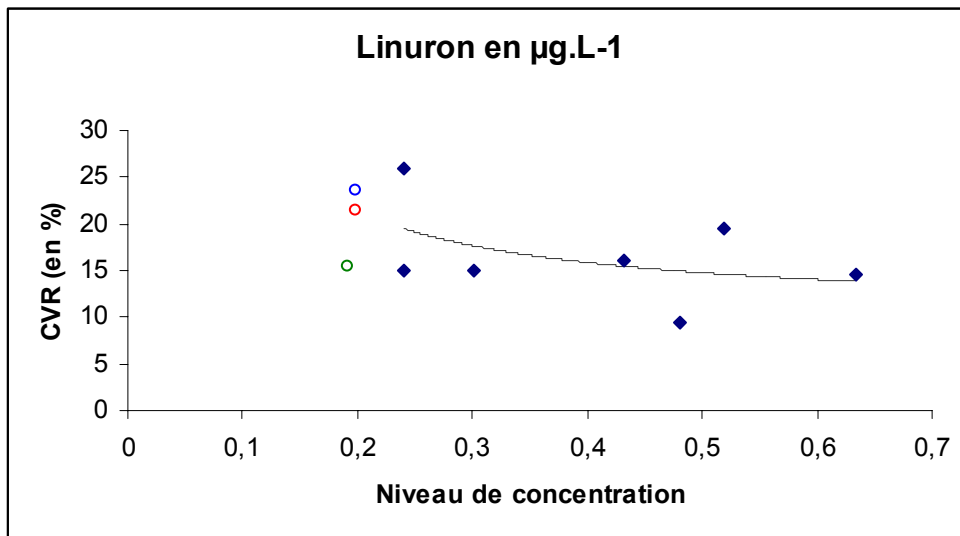
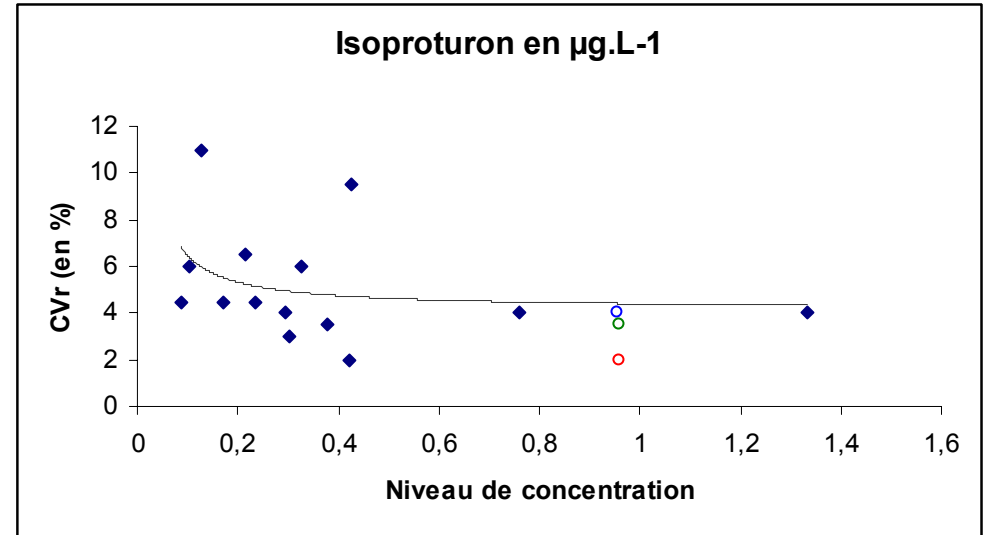
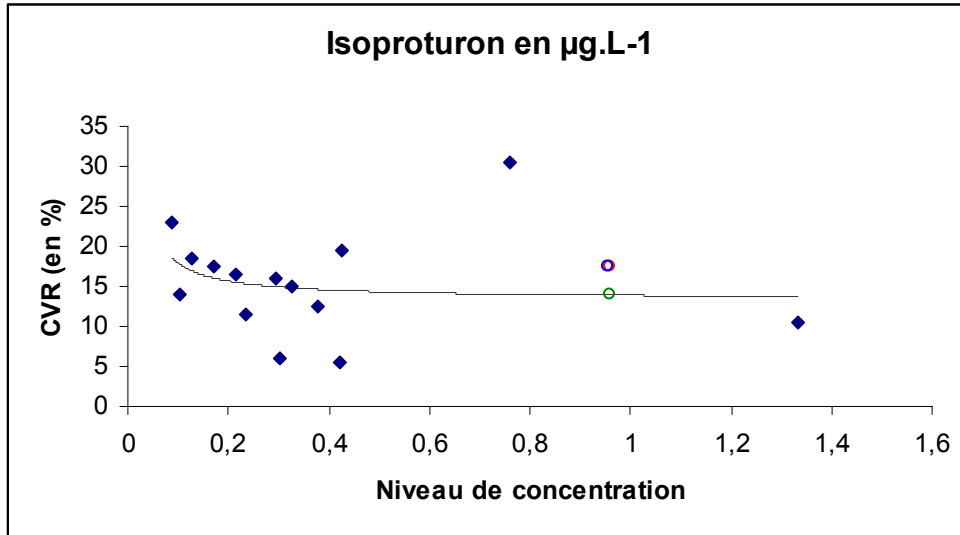
Les losanges : résultats obtenus lors des essais AGLAE

Les ronds : résultats obtenus lors de l'essai "pesticides"

En rouge

 : Eau de surface 1 - En bleu : Eau de surface 2 – En vert : Eau de surface 3

COMPARAISON DES VALEURS DE FIDELITE AUX BAREMES "AGLAE"



Les losanges : résultats obtenus lors des essais AGLAE

Les ronds : résultats obtenus lors de l'essai "pesticides"

En rouge

 : Eau de surface 1 - En bleu : Eau de surface 2 – En vert : Eau de surface 3

Annexe 3

Liste des laboratoires participants

Liste des laboratoires participants à l'essai

Laboratoire	Superviseur	Notifié par l'Agence	N'a pas rendu de résultats
L.D.A. 26	Monsieur MASSAT	oui	
Laboratoire de Rouen	Monsieur FRANCO		
Laboratoire Municipal de Toulon	Monsieur BARTOLOMO		
Laboratoire Municipal et Régional de Reims	Madame LEBEL		
L.D.F.D 14	Madame RAVELEAU		
Laboratoire central	Madame ZEUTZIUS		
L.D.A. 17	Monsieur CHARRON		
L.D.V. 19	Madame SELVE		
S.A.U.R. de Maurepas	Madame LAMOUR		
L.D.A. 60	Monsieur DEBRUN		
C.T.C.	Monsieur CANNOT		
L.C.A.	Monsieur TBAL		X
S.A.U.R. de Vannes	Madame BRIONNE		
L.D. Hygiène d'Albi	Madame COUSINIE		X
L.D.S. 72	Monsieur BERTHION	oui	
L.D.A. 22	Monsieur MARENGUE	oui	
I.D.A.C.	Monsieur FRAISSE	oui	
Laboratoire de l'Environnement de la ville de Nice	Madame PIN		
I.E.E.B.	Monsieur ANTALICK	oui	
Institut Pasteur de la Guadeloupe	Monsieur COUESPEL DUMESNIL		
L.D.A. 12	Monsieur VALIERE	oui	
C.R.E.C.E.P.	Mademoiselle BARREAU		
EPLD	Monsieur PEYNOT		
Institut Pasteur de Lille	Madame LAJSNER	oui	
CARSO - LSEH UNITE CARSO	Monsieur D'OLIVEIRA	oui	
Bouisson Bertrand Laboratoires	Monsieur ROUX		
Centre d'Analyses et de Recherche	Madame EISENBLAETTER		X
CETE APAVE SUDEUROPE	Monsieur ROZET		
IRH Environnement	Monsieur PLISSONNEAU	oui	
Laboratoire IRH Environnement d'Alsace Franche-Comté	Monsieur PLISSONNEAU		
SGS Multilab	Madame LAUQUIN		
ISSeP Laboratoires	Madame GALLOY		
B.R.G.M.	Mademoiselle AMALRIC		
LEM Laboratoire SAS Site de Saverne	Monsieur ALSAC		
RWB SA	Monsieur FILLONNEAU		
LDA 85	Monsieur HIRARDOT	oui	
AQUA VERA	Madame PRANDIN		X
LASEM Brest	Madame ALMANZA		
Laboratoire ANALYCO	Monsieur JOLY		X
INERIS	Madame LEPOT		
LDA 77	Monsieur LE SAUX		
Micropolluants technologie	Monsieur LAFARGUE		
LD2H	Monsieur EL HOURCH	oui	
ENSP	Monsieur CLEMENT	oui	
IANESCO CHIMIE	Monsieur NOMPEX	oui	

Annexe 4

Glossaire

La justesse d'une mesure analytique est définie selon la norme NF EN ISO 5725-1 comme étant « l'écart de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée ». Il s'agit là de la composante biais du laboratoire que l'on trouve mentionnée sous le terme d'erreur systématique.

La valeur de référence acceptée dans le cadre de nos essais est la valeur de consensus des résultats des participants.

La fidélité d'une mesure est définie comme « l'écart d'accord entre des résultats indépendants obtenus sous des conditions stipulées ».

La répétabilité

C'est la différence maximale à laquelle on doit s'attendre, entre deux mesures effectuées successivement (mais indépendamment) sur un matériau, par un même laboratoire, et dans les mêmes conditions. La répétabilité est la borne basse de la fidélité.

La Reproductibilité est la différence maximale à laquelle on doit s'attendre, entre deux mesures effectuées indépendamment par deux laboratoires sur un matériau identique. La reproductibilité est la borne haute de la fidélité.

L'Ecart à la valeur ciblée, est le rapport de la concentration observée sur la concentration obtenue, exprimé en pourcent.

La limite de détection, c'est 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.

La limite de quantification, c'est la plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une variabilité définie (coefficient de variation déterminé).