

NOTE D'AVANCEMENT

Convention ONEMA-LNE n° 1187/08 – Document DMSI/6 – Page 1/8

Programme AQUAREF 2008

ESSAI INTERLABORATOIRE EUROPEEN D'UN MATERIAU DE REFERENCE « HERBICIDES dans l'EAU »

Rédactrice : Julie CABILLIC

Février 2009

**La reproduction de ce document n'est autorisée que sous sa forme intégrale
Il comporte 8 pages**

Essai interlaboratoire européen d'un matériau de référence « herbicides dans l'eau ».

Titre : Essai interlaboratoire européen d'un matériau de référence « herbicides dans l'eau ».

Auteur : Laboratoire National de métrologie et d'Essais

Sujet (mots-clés) : matériau de référence certifié, herbicides dans l'eau, essai interlaboratoire européen Euramet

Résumé : Après avoir fabriqué et certifié un matériau de référence constitué d'un kit de deux ampoules et 3 cartouches de pré-concentration contenant dix herbicides dont quatre sont sur la liste DCE, ce matériau est maintenant proposé à l'association européenne des instituts de métrologie pour un essai interlaboratoire européen à réaliser en 2009 si la proposition est retenue.

Diffuseur : AQUAREF

Contributeurs :

Date de publication : 2009-02-01

Type : Texte

Format : .pdf

Identifiant :

Langue : FR

Couverture géographique :

Couverture temporelle :

Droits d'usage : domaine public

URL :

SYNTHESE

En 2002, la division métrologie chimie organique du Laboratoire National d'Essai (LNE) a proposé au Bureau National de Métrologie de soutenir une action d'incitation auprès d'un laboratoire universitaire, le LECA (Laboratoire Environnement et Chimie Analytique) de l'ESPCI (Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle) afin de tester la faisabilité d'un matériau de référence de pesticides dans l'eau en vue de la production d'un Matériau de Référence Certifié (MRC).

Cette demande était motivée par le constat que dans les essais inter laboratoires sur ces composés, les coefficients de variation des laboratoires participants dépassaient les 50%, pour des valeurs de concentration beaucoup plus élevées que les seuils réglementaires.

Cette première action concernant l'étude de stabilité ayant montré que les pesticides sous deux formes de matériaux étudiés, en solution dans une ampoule et sur une cartouche, restaient stables plusieurs mois sous conditions de conservation à une température inférieure à 5°C et -18°C selon la nature du matériau.

Une seconde action d'incitation de métrologie a été menée en 2004 afin d'évaluer le comportement de ces matériaux lors du transport et de leur mise en œuvre à travers un essai inter laboratoires. Il a réuni seize laboratoires et les coefficients de variation sur les résultats sont de l'ordre de 14 à 30% suivant les matériaux et les composés ; ce qui est très satisfaisant. Ensuite une campagne de production et de certification de ces matériaux a été lancée pour répondre aux attentes des laboratoires d'analyses français.

La mise en œuvre de la directive cadre eau (DCE) qui liste plusieurs pesticides comme substances prioritaires doit s'accompagner d'une amélioration de la qualité de la donnée analytique pour ces substances, ce qui nécessite de pouvoir disposer d'une traçabilité avec un MRC.

La préoccupation étant européenne, le LNE a proposé la réalisation d'un essai inter laboratoires à ses homologues, les Laboratoires Nationaux de Métrologie (LNM) dans le cadre de l'Association Européenne des Instituts Nationaux de Métrologie (EURAMET). A ce jour, quatre autres pays que la France ont déclaré leur intérêt, et le projet est ouvert jusqu'au 15 avril 2009. Si cet essai inter LNM se réalise, les résultats devraient être disponibles à la fin de l'année 2009.

Cette note de perspective présente l'ensemble de la démarche depuis 2002 jusqu'à l'appel à participation EURAMET.

SOMMAIRE

SYNTHESE	3
1. CONTEXTE	5
2. HISTORIQUE DES ETUDES SUR UN MATERIAU DE REFERENCE « HERBICIDES »	5
3. PRODUCTION DES MATERIAUX	6
4. CERTIFICATION DES MATERIAUX	6
5. PERSPECTIVES EUROPEENNES	7
6. CONCLUSION	8

1. CONTEXTE

Les perturbateurs endocriniens, molécules synthétisées ou naturelles, interfèrent avec le système hormonal et sont responsables de problème de fertilité, de problème de développement chez les enfants et de désordres métaboliques. Les pesticides font partie de ces substances dont la détermination est considérée comme prioritaire dans l'union européenne.

Leur détermination dans les eaux a montré que les eaux de surface sont les plus affectées et que les pesticides interviennent dans près d'un quart des causes de non-conformité des eaux servant à l'alimentation des populations. De plus, la nouvelle directive cadre eau (DCE) demande le suivi de 33 molécules, dont une dizaine sont des pesticides.

Les concentrations de ces composés pouvant être inférieures au µg/L, les méthodes analytiques développées reposent sur une extraction/concentration des analytes, puis une séparation et une détection.

Les matériaux de référence, représentatifs d'une matrice contenant les composés ciblés, sont les seuls outils permettant de valider le protocole analytique ainsi que la traçabilité des analyses. Si de tels matériaux existent, pour certains composés organiques (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Polychlorobiphényle, Composés Organiques Volatiles...), ils n'existent pas pour la détermination des herbicides dans les eaux.

Disposer de tels matériaux permet de répondre à une forte demande pour assurer la traçabilité des analyses des pesticides dans l'eau, et s'assurer de la comparabilité des résultats fournis par les laboratoires en charge du contrôle des eaux.

2. HISTORIQUE DES ETUDES SUR UN MATERIAU DE REFERENCE « HERBICIDES »

Une première étude (action d'incitation du Bureau National de Métrologie, BNM, 2002-2003) a montré la faisabilité de tels matériaux.

Au cours de cette étude, deux types de matériaux ont été étudiés : un matériel sous forme d'ampoule (pesticides en solution dans l'acétonitrile ou à sec) ou sous forme de cartouche (après pré-concentration d'eau potable ou de Marne dopée) contenant des teneurs en pesticides représentatives de celles habituellement recherchées.

Le suivi de la stabilité de ces matériaux a été réalisé sur plusieurs mois. Les pesticides en solutions sont stables même avec une conservation à température ambiante. Par contre, les cartouches doivent être stockées à une température inférieure à 4°C.

Une deuxième étude (action d'incitation du BNM, 2004-2005) a permis d'évaluer le comportement de ces matériaux lors d'un essai inter laboratoires afin de déterminer si leurs caractéristiques sont compatibles avec les exigences d'une certification ainsi que la stratégie de production et de certification.

De manière globale, tous pesticides confondus, des coefficients de variation de la répétabilité d'environ 13% ont été obtenus. Lors de la réunion finale de l'essai inter laboratoires, il a été décidé que, vu la complexité du protocole analytique, ces valeurs sont compatibles avec une certification et que le Matériau de Référence se présentera sous la forme d'un kit comprenant 3 cartouches sur lesquelles auront été percolés les pesticides dans une eau à matrice et 3 ampoules permettant la vérification du système analytique et le dopage d'une eau représentative des matrices habituellement rencontrées par le laboratoire.

3. PRODUCTION DES MATERIAUX

La production des matériaux a nécessité la réalisation de solutions multi-composés par dilutions successives après mise en solution des composés purs, et l'utilisation d'un robot.

Il a fallu s'assurer auparavant que le scellement des ampoules n'altérerait pas la solution mise à l'intérieur et que le robot était suffisamment reproductible afin d'avoir une bonne homogénéité des cartouches.

Après préparation, la solution est mise dans des ampoules qui sont scellées aussitôt par un verrier.

Pour les cartouches, 180 litres d'eau du robinet ont été prélevés le même jour. Avant passage sur cartouche selon le protocole décrit ci-après, 5 l d'eau sont dopés avec 5 ml de solution de pesticides.

Les cartouches sont d'abord conditionnées avec 3 ml de méthanol, 3 ml d'acétonitrile, 3 ml d'eau. Puis 250 ml d'eau dopée sont percolés, des étapes de rinçage avec de l'eau et de séchage sont réalisées avant de stocker les cartouches dans des conditions particulières (à l'abri de la lumière et à une température inférieure à - 15°C).

Les préparations des ampoules et des cartouches ont nécessité respectivement 3 jours et trois semaines.

Ce matériau de référence, sous forme d'un kit est constitué de :

- deux ampoules contenant environ 1,2 ml d'une solution d'herbicides (atrazine, dééthylatrazine, déisopropylatrazine, simazine, terbutryne, terbutylazine, chlortoluron, linuron, diuron, et isoproturon) dans l'acétonitrile (concentration pour chaque pesticide $\approx$ 0,1 mg/l) ;
-
- trois cartouches de pré concentration sur lesquelles ont été percolées 250 ml d'eau de consommation dopée avec une solution d'herbicides dans l'acétonitrile de manière à atteindre une concentration d' environ 0,50 μ g/l de chaque composé dans l'eau.

Ce matériau est destiné à l'étalonnage des appareils de mesure et/ou à la validation des méthodes analytiques permettant la détermination des herbicides dans les eaux.

4. CERTIFICATION DES MATERIAUX

La campagne de certification a été réalisée avec 16 laboratoires et a nécessité plusieurs étapes :

- recherche de laboratoires compétents,
- établissement d'un calendrier,
- envoi des échantillons dans les conditions définies par les études précédentes,
- suivi et réception des résultats,
- traitement statistique des résultats,
- réunion avec les laboratoires participants,
- assignation des valeurs certifiées.

Suite de la note page suivante

Après dépouillement et analyses statistiques, une réunion a été organisée avec les laboratoires afin de donner une valeur de référence aux matériaux.

Depuis, ces matériaux sont analysés régulièrement afin de pouvoir définir leur stabilité dans le temps sur une période plus grande que celle de l'étude de faisabilité.

Ce projet a permis d'aboutir à une procédure de fabrication de matériaux de référence sous forme d'ampoules et de cartouches. 150 kits de Matériaux de Référence Certifiés pour l'analyse des herbicides dans les eaux ont été produits et sont disponibles pour les laboratoires d'analyses.

5. PERSPECTIVES EUROPEENNES

Au niveau international (Bureau International des Poids et Mesure, BIPM), il n'a jamais été proposé de campagne CCQM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière) pour la détermination des pesticides dans les eaux ; car, probablement, il est difficile de disposer d'un matériau stable dans le temps et les législations en vigueur ne sont pas les mêmes dans le monde entier, en particulier pour les pesticides. A titre d'exemple, l'utilisation de l'atrazine est interdite en France depuis 2002 mais toujours autorisée aux Etats-Unis.

De même, si les campagnes entre laboratoires européens de métrologie permettent de « combler » les manques ou de valider des analyses qui ne sont réglementaires qu'au niveau européen, rien n'a été proposé jusqu'à ce jour sur cette thématique.

Avec l'arrivée de la DCE avec des normes de qualité environnementale et de la nécessité de disposer de valeurs comparables dans le temps et l'espace, le LNE a proposé à ses homologues européens de réaliser un essai inter laboratoires avec les MRC déjà disponibles. Il est à noter que si des propositions peuvent être faites, elles peuvent être refusées par les LNM (Laboratoires Nationaux de Métrologie) si le nombre de participant n'est pas suffisant ou si le sujet ne semble pas être l'objet d'une préoccupation des différents pays présents.

Cette campagne sur la détermination des herbicides dans l'eau a été présentée et proposée lors de la réunion EURAMET (European Association of National Metrology Institutes) du 3 février 2009.

Elle a été accueillie favorablement par l'ensemble des participants. A ce jour, quatre LNM, en plus de la France, sont intéressés : le Royaume-Uni, la Serbie, la Turquie et l'Italie. D'autres laboratoires peuvent encore se déclarer intéressés car tous les pays n'étaient pas présents à la réunion.

Un calendrier a depuis été proposé au coordonnateur des travaux EURAMET :

- date limite d'enregistrement des participants : 15 Avril 2009,
- envoi des échantillons : 27 Avril 2009,
- date limite de réception des résultats : 11 Septembre 2009.

Durant tout l'essai inter laboratoires, le LNE s'assurera de la stabilité des matériaux et participera également à la campagne.

Une analyse statistique des résultats sera réalisée sur la base de la norme NF ISO 5725. La présentation des résultats est prévue en février 2010 lors de la prochaine réunion EURAMET.

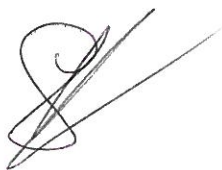
6. CONCLUSION

La campagne de certification du MRC avait mis en évidence que la détermination des herbicides dans l'eau présentait une variation inter laboratoires significative. En effet, l'ensemble des laboratoires présentait des reproductibilités internes identiques.

La nouvelle campagne dans le cadre d'EURAMET permettra d'évaluer si ce type de détermination est équivalent au niveau des instituts nationaux de métrologie européens et si la variation observée entre les laboratoires français et la même au niveau européen.

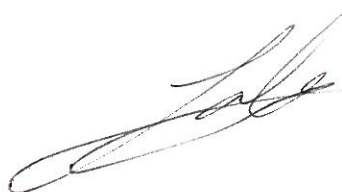
Paris, le 28 avril 2009

**La Responsable du
Pôle Chimie et Biologie**



Sophie VASLIN-REIMANN

**La Responsable du département
Biomédical et Chimie Organique**



Béatrice LALERE