

Outils pour le renforcement de la traçabilité métrologique dans les programmes de surveillance des milieux aquatiques.

Thème E – Améliorer la qualité des données bancarisées

**S. LARDY-FONTAN, B. LALERE, V. LE DIURON, M.
DESENFANT, E. ALASONATI**

Avec la collaboration de E. ZIEGLER (BIPEA)

Juillet 2014

Programme scientifique et technique
Année 2013

Rapport d'étape

En partenariat avec





Avec l'approbation de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2013 dans le cadre du partenariat ONEMA – AQUAREF 2013, au titre de l'action E- Améliorer la qualité des données bancarisées.

Auteur (s) :

Sophie Lardy-Fontan
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Béatrice Lalere
LNE
beatrice.lalere@lne.fr

Véronique Le Diouron
LNE
veronique.lediouron@lne.fr

Michèle Désenfant
LNE
michele.desenfant@lne.fr

Enrica Alasonati
LNE
enrica.alasonati@lne.fr

Eric Ziegler
BIPEA
eziegler@bipea.org

Aprobateur :

Sophie Vaslin-Reimann
Sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Jean Philippe Ghestem
BRGM
Jp.ghestim@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Isabelle Barthe-Franquin (isabelle.barthe-franquin@onema.fr)

Etablissement : Sophie Vaslin-Reimann, sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Référence du document : S. LARDY-FONTAN, B. LALERE, V. LE DIOURON, M. DESENFANT, E. ALASONATI - Mise en œuvre d'outils pour renforcer la traçabilité métrologique des mesures et disposer de données comparables dans le cadre des programmes de surveillance des milieux aquatiques – Rapport AQUAREF 2013 – 51 p.

Convention ONEMA-LNE n°610/2013

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	International
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

SOMMAIRE

1. CONTEXTE.....7

PARTIE 1 : Démonstration de la traçabilité au travers de l'étalonnage de deux familles de substances prioritaires : les triazines et les phénylurées

2. ORGANISATION ET PLANIFICATION10

3. SOLUTION DE REFERENCE : ASSIGNATION DES VALEURS DE REFERENCE.....11

4. PRESENTATION ET DISCUSSION DES RESULTATS DE LA COLLABORATION BIPEA.....12

4.1 Données générales12

4.2 Détermination de la valeur assignée13

4.3 Evaluation de la performance.....18

4.4 Estimations des incertitudes de mesure.....22

4.5 Evaluer l'évolution des pratiques et de la maîtrise des laboratoires24

5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES – PARTIE 127

Partie 2 : Etude de l'impact des solutions étalons sur la traçabilité des valeurs de référence

6. ANALYSE D'UNE EAU DE REFERENCE PREPAREE PAR GRAVIMETRIE...28

7. ANALYSE DES AMPOULES COMMERCIALES DES SOLUTIONS ETALONS DE MONO-, DI- ET TRI-BUTYLETAIN.....31

8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES – PARTIE 2.....36

9. BIBLIOGRAPHIE :.....37

ANNEXE 1 : CONSIGNES POUR LES LABORATOIRES PARTICIPANTS AUX ESSAIS BIPEA PROGRAMME 37 ET 53 JUIN 2013.....38

ANNEXE 2 : QUESTIONNAIRE A DESTINATION DES LABORATOIRES RENSEIGNEMENTS COMPLEMENTAIRES SUR VOS PRATIQUES HABITUELLES.....40

ANNEXE 3 : CONSIGNES POUR LES LABORATOIRES PARTICIPANTS L'ESSAI INERIS NOVEMBRE 2013.....43

ANNEXE 4 : PROCESSUS D'ATTRIBUTION DES VALEURS DE REFERENCE DE LA SOLUTION DE REFERENCE.....45

ANNEXE 5 : DESCRIPTION DES TRAITEMENTS STATISTIQUES SUITE AUX RESULTATS DES ESSAIS D'APTITUDE.....46

ANNEXE 6 : RESULTATS DES TESTS STATISTIQUES COCHRAN ET GRUBBS SELON LA NORME ISO 5725-2.....51

Liste des Figures :

Figure 1 : Etapes nécessaires pour assurer la qualité des données analytiques.....	7
Figure 2 : Résultats des déterminations (mg/L) de chacun des laboratoires pour chacun des pesticides de la solution de référence (moyenne ± écart type). Mise en perspective avec la valeur de référence (valeur de référence ± incertitude élargie U (k=2)).....	13
Figure 3 : Comparaison des différences relatives entre la valeur de référence (indépendante) et les valeurs estimées à partir des résultats des laboratoires participants.....	15
Figure 4 : Evaluation de la performance au travers du score D : significativité du biais par rapport à la valeur de référence.	17
Figure 5 : Représentation graphique des scores Z obtenus par l'ensemble des participants.....	21
Figure 6 : Comparaison des incertitudes type relatives annoncées par les laboratoires participants à l'essai et les écarts type relatifs de répétabilité (n=3).	24
Figure 7 : Evaluation de l'aptitude des laboratoires dans le temps.	26
Figure 8 : Taux de recouvrement des mono-, di- et tri- butylétain cations dans l'eau de référence mesurés par dilution isotopique (DI) et par étalonnage externe.....	30
Figure 9 : Valeurs mesurées des mono-, di- et tri- butylétain cations dans les solutions étalons MX 236, MX 237 et MX 238 par dilution isotopique et par étalonnage externe avec étalons internes.	32
Figure 10 : Bilan en masse d'étain du mono-, di- tri- et tétra- butylétain dans les solutions étalons MX 236, MX 237 et MX 238.....	35

Liste des Tableaux :

Tableau 1 : Valeur de référence et incertitude élargie exprimées en mg/l des pesticides : triazines et phénylurées contenus dans la solution de référence.....	11
Tableau 2 : Estimation de la moyenne et de l'écart type pour l'évaluation de l'aptitude par différents scénarios normatifs	14
Tableau 3 : Scores de performance score Z établis en considérant la moyenne robuste et l'écart-type robuste selon algorithme A pour chacun des laboratoires et chacun des 8 pesticides de la comparaison.	18
Tableau 4 : Scores de performance score Z établis en considérant la moyenne robuste établie selon algorithme A comme valeur assignée et un écart-type d'évaluation de l'aptitude fixé 20% pour chacun des laboratoires et chacun des 8 pesticides de la comparaison.	18
Tableau 5 : Scores de performance score Z établis en considérant la moyenne robuste établie par «Hample estimator» comme valeur assignée et un écart-type d'évaluation de l'aptitude fixé à 20% pour chacun des laboratoires et chacun des 8 pesticides de la comparaison.	19
Tableau 6 : Scores de performance score Z établis en considérant la valeur de référence de la solution de référence comme valeur assignée et un écart-type d'évaluation de l'aptitude fixé à 20% pour chacun des laboratoires et chacun des 8 pesticides de la comparaison.	19
Tableau 7 : Scores de performance nombre En établis en considérant la valeur de référence de la solution de référence et son incertitude élargie ainsi que la	

moyenne des déterminations de chaque laboratoire et l'incertitude élargie déclarée pour chacun des 8 pesticides de la comparaison.	22
Tableau 8 : Scores de performance nombre En établis en considérant la valeur de référence de la solution de référence et son incertitude élargie ainsi que la moyenne des déterminations de chaque laboratoire et une incertitude élargie égale à deux fois l'écart type de répétabilité pour chacun des 8 pesticides de la comparaison.	22
Tableau 9 : Valeurs mesurées par dilution isotopique (DI) et par étalonnage externe du mono-, di- et tri- butylétain cation dans l'eau de référence, comparées avec les valeurs gravimétriques..	30
Tableau 10 : Valeurs mesurées des mono-, di- et tri- butylétain cations dans les solutions étalons MX 236, MX 237 et MX 238 comparées avec les valeurs certifiées.	33
Tableau 11 : Valeurs mesurées des tri- et tétra- butylétain cations dans les solutions étalons MX 236, MX 237 et MX 238 comparées avec les valeurs certifiées..	34

1. CONTEXTE

La Directive Cadre sur l'Eau, DCE (2000/60/EC), établit une politique communautaire pour la gestion des eaux intérieures de surface, des eaux souterraines, des eaux estuariennes et des eaux côtières, afin de prévenir et de réduire leur pollution, de promouvoir leur utilisation durable, de protéger leur environnement, d'améliorer l'état des écosystèmes aquatiques et d'atténuer les effets des inondations et des sécheresses. Afin de respecter les exigences de la directive, les concentrations des polluants dans le milieu aqueux ne doivent pas dépasser pour les eaux de surface des limites indiquées comme «Normes de Qualité Environnementale», ou NQE, définies comme la «concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement». Pour les eaux souterraines, s'y ajoutent des valeurs seuils pour polluants et indicateurs de pollution (directive 2006/118/CE, annexes I et II).

La DCE repose en partie sur la mise en œuvre de programmes de surveillance, de paramètres qualitatifs et quantitatifs, afin de mesurer l'état chimique des masses d'eau et leur évolution. L'évaluation de la qualité chimique des eaux repose sur la capacité des organismes en charge de la surveillance à assurer la comparabilité des données :

- ✓ comparabilité des données générées au sein d'un même laboratoire,
- ✓ comparabilité des données générées par les différents laboratoires mandatés dans les pays membres de l'Union Européenne,
- ✓ comparabilité des données générées dans le temps et dans l'espace.

La qualité de la donnée : concepts

Les étapes fondamentales pour assurer la qualité des données et donc leur comparabilité sont présentées dans la Figure 1 ci-dessous.

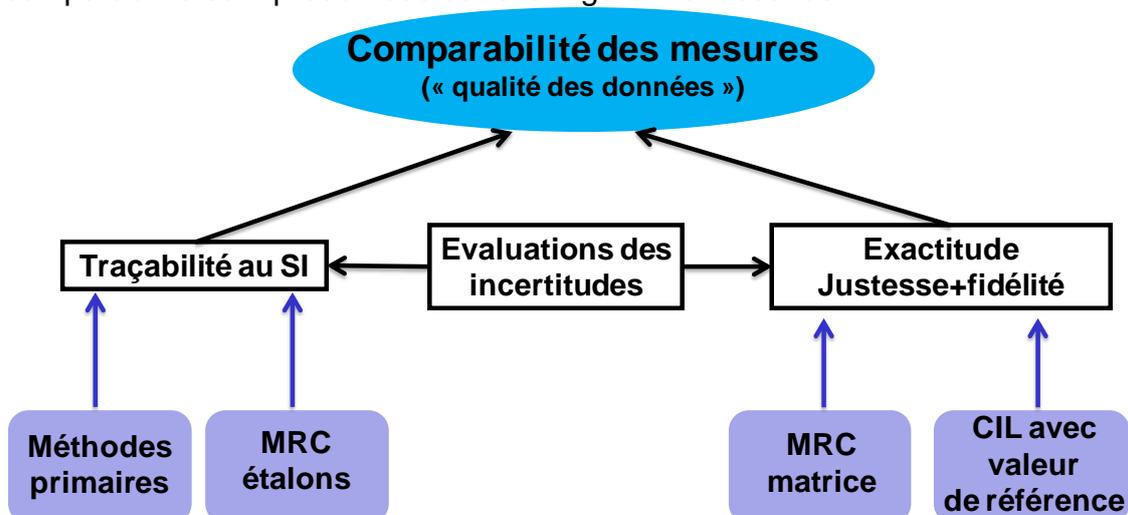


Figure 1 : Etapes nécessaires pour assurer la qualité des données analytiques

MRC : Matériau de référence certifié ; CIL : comparaison interlaboratoires

Ce schéma expose comment y parvenir en remplissant les trois conditions suivantes :

- ✓ Etablir la traçabilité métrologique,
- ✓ Vérifier la fidélité et la justesse des mesures (« exactitude »),
- ✓ Associer une incertitude de mesure.

Pourquoi des laboratoires intervenant dans la surveillance de la qualité des eaux en application de la DCE doivent-ils prouver leur aptitude ?

La Directive QA/QC (2009/90/CE), publiée en 2009 a fixé des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux. L'article 2 demande aux Etats membres de veiller à ce que les laboratoires ou les parties engagées par eux apportent la preuve de leur compétence dans l'analyse des paramètres physico-chimiques ou chimiques. De plus, selon l'article 4 «Critères de performance minimaux pour les méthodes d'analyse», les États membres doivent veiller à ce que les critères de performance minimaux de toutes les méthodes d'analyse utilisées soient fondés sur une incertitude élargie de la mesure inférieure ou égale à 50% ($k = 2$) estimée au niveau des NQE applicables et sur une limite de quantification inférieure ou égale à une valeur de 30% des NQE appropriées.

Ainsi, les laboratoires doivent prouver leur compétence, parce que leurs données doivent être les plus exactes possibles afin de permettre leur exploitation et leur comparabilité nationale et européenne.

Cela s'obtient en établissant leur traçabilité par une chaîne ininterrompue et documentée de comparaisons aux unités du Système International (SI) dans le meilleur des cas, ou à des références communes, quand la traçabilité au SI n'est pas possible.

Comment établir la traçabilité métrologique ? Le laboratoire dispose, quand ils existent, de 2 outils pour y parvenir :

- ✓ l'utilisation de matériaux de référence certifiés (MRC),
- ✓ l'utilisation de méthodes primaires,

La participation à des comparaisons interlaboratoires avec une valeur de référence comme valeur assignée permet de garantir l'exactitude des résultats des laboratoires.

En outre, pour qu'une mesure soit comparable à une autre portant sur le même objet, il faut que la technique de mesure de chacune ait été raccordée jusqu'à la méthode primaire avec une chaîne ininterrompue d'étalons certifiés (incertitudes à chaque niveau prisent en compte) et que le résultat de la mesure soit exact (c'est-à-dire que sa justesse, sa fidélité et son incertitude soient connues grâce aux matériaux de référence à matrices et aux essais inter laboratoires avec valeur de référence) comme cela est expliqué dans le rapport AQUAREF « comparabilité et qualité des résultats » de 2011.

Les comparaisons interlaboratoires CIL :

Comme exposé précédemment, les CILs apparaissent comme un outil et un levier déterminant pour garantir la comparabilité des données.

Les comparaisons interlaboratoires (CIL) sont définies comme l'organisation, l'exécution et l'évaluation d'essais ou de mesurages sur des échantillons identiques ou semblables par au moins deux laboratoires différents dans des conditions prédéterminées.

La mise en œuvre d'une comparaison interlaboratoires peut répondre à différents objectifs dont les trois principaux sont :

- ✓ Attribuer une valeur consensuelle à une caractéristique d'un objet (par exemple un matériau de référence)
- ✓ Estimer l'exactitude (justesse et fidélité) d'une méthode de mesure
- ✓ Evaluer l'aptitude des laboratoires

Un essai d'aptitude consiste à utiliser les intercomparaisons pour déterminer la performance d'un laboratoire en matière d'essais ou de mesurages (norme 17043).

De nombreuses CILs sont régulièrement organisées en France, notamment sous la responsabilité de deux organisateurs AGLAE et BIPEA. Dans le cas d'un essai d'aptitude, l'homogénéité de l'échantillon est primordiale et sa stabilité doit être contrôlée et garantie pendant toute la durée de l'exercice. Le coût de certification de la valeur de la propriété des échantillons de l'EIL constitue un frein à ce type de certification et les valeurs assignées, sont en général déterminées en prenant la moyenne par exemple des essais. Cependant, l'exactitude de ces valeurs assignées, n'est pas toujours établie, pouvant de ce fait entraîner des problèmes d'interprétation et d'exploitation des résultats par la présence de biais éventuels. L'utilisation d'une méthode primaire pour assigner la valeur de référence permet d'assurer la comparabilité des mesures. Ainsi, plutôt que d'organiser de nouvelles CILs supplémentaires, le LNE s'est focalisé sur l'attribution de valeurs de référence à des matériaux d'essai distribués lors de comparaisons existantes, afin de garantir l'exactitude des valeurs.

Ainsi, en 2013, notre action s'est focalisée sur :

- (1) la démonstration de la traçabilité au travers de la fourniture de solutions certifiées permettant l'évaluation de l'étalonnage de deux familles de substances prioritaires : les triazines et les phénylurées (Partie 1 de ce rapport) ;
- (2) L'étude de l'impact des solutions étalons sur la traçabilité des valeurs de référence (Partie 2 de ce rapport).

PARTIE 1 : démonstration de la traçabilité au travers de l'étalonnage de deux familles de substances prioritaires : les triazines et les phénylurées

2. ORGANISATION ET PLANIFICATION

En 2013, le LNE au travers du programme Aquaref, a poursuivi la mise en œuvre de la feuille de route qui avait été proposée au travers du livrable Aquaref (Plan d'action 2013-2015 pour le déploiement du schéma de traçabilité métrologique appliqué à la surveillance des milieux aquatiques) qui avait été proposé en 2012 (Lardy-Fontan et al., 2012) ; en s'associant à deux organisateurs de comparaisons inter-laboratoires le BIPEA et l'INERIS.

En 2013, dans un premier exercice pratique, il s'est focalisé sur la partie étalonnage des méthodes analytiques.

□ Collaboration avec BIPEA

La collaboration a été planifiée dans le cadre du programme annuel de comparaisons:

➤ 37 - 081 - EAUX DOUCES – MICROPOLLUANTS : Eau d'alimentation Triazines-Urée-HAP 17-0537. Juin 2013 ;

➤ 53 - 052 - EAUX RESIDUAIRES – MICROPOLLUANTS : Eau résiduaire (sortie) Triazines-Urée-HAP 07-0253 Juin 2013.

Une solution de référence certifiée a été distribuée gratuitement à l'ensemble des participants en parallèle des matériaux de l'essai. L'objectif de ce travail était de vérifier l'exactitude des étalonnages des instruments de mesure pour la liste de molécules suivante :

➤ Triazines et métabolites : Déisopropylatrazine (DIA), Dééthylatrazine (DEA), Simazine, Atrazine, Terbutylazine ;

➤ Phénylurées : Linuron, Diuron, Isoproturon.

Afin d'harmoniser les pratiques des laboratoires et d'assurer la comparabilité des résultats de mesure des déterminations de la solution de référence, un guide pour la mise en œuvre de la solution de référence a été écrit avec BIPEA et transmis aux laboratoires participants. En outre, afin de recueillir des informations complémentaires pour étayer l'interprétation des résultats, un questionnaire a été rédigé avec BIPEA et transmis aux laboratoires participants. Ces documents sont présentés en Annexes 1 et 2.

L'ensemble des traitements statistiques concernant la solution de référence a été réalisé par le LNE, son interprétation avec le BIPEA. Ces résultats et leurs interprétations sont présentés et discutés dans le présent document. Les

laboratoires ayant participé à cet exercice seront tenus informés par le BIPEA.

□ **Collaboration avec l'INERIS**

En novembre 2013, l'INERIS a programmé une comparaison inter laboratoires « Pesticides-DCE compatibles ». Afin de compléter le déploiement opérationnel du schéma traçabilité, la même démarche qu'avec le BIPEA a été appliquée. Une solution de référence certifiée a été distribuée à l'ensemble des participants en parallèle des matériaux de l'essai. L'objectif était de vérifier l'exactitude des étalonnages des instruments de mesure pour la liste de molécules suivante : Atrazine, Simazine et Terbutryne. Afin d'harmoniser les pratiques des laboratoires et d'assurer la comparabilité des résultats de mesure des déterminations de la solution de référence, un guide pour la mise en œuvre de la solution de référence a été écrit avec l'INERIS et transmis aux laboratoires participants. Considérant les contraintes du calendrier, l'interprétation des résultats de cette comparaison inter laboratoires sera réalisée dans le cadre du programme Aquaref 2014.

3. SOLUTION DE REFERENCE : ASSIGNATION DES VALEURS DE REFERENCE

Un matériau de référence (certifié) MR(C) doit répondre à un certain nombre de caractéristiques : homogénéité, stabilité dans le temps, valeur fournie avec son incertitude.

La méthodologie ayant conduit à l'attribution des valeurs de référence à la solution distribuée à l'ensemble des participants est présentée en Annexe 4 de ce document.

Le Tableau 1 présente, pour chacun des pesticides en solution, les valeurs de référence et leur incertitude élargie.

Tableau 1 : Valeur de référence et incertitude élargie exprimées en mg/l des pesticides : triazines et phénylurées contenus dans la solution de référence.

Composé	Concentration (mg/l)	Incertitude élargie k=2 (mg/l)	Incertitude relative élargie k=2 (%)
Atrazine	0,103	0,022	21
Deéthylatrazine DEA	0,098	0,034	35
Deisopropylatrazine DIA	0,089	0,025	28
Simazine	0,113	0,029	26
Terbutryne	0,122	0,039	32
Terbutylazine	0,099	0,044	44
Chlortoluron	0,116	0,029	25
Diuron	0,104	0,019	18
Isoproturon	0,128	0,032	25
Linuron	0,112	0,038	34

4. PRESENTATION ET DISCUSSION DES RESULTATS DE LA COLLABORATION BIPEA

Les traitements statistiques qui ont été conduits sur les données de la CIL sont décrits en Annexe 5.

4.1 DONNEES GENERALES

Dans le contexte de ce travail, les laboratoires inscrits aux programmes d'essais BIPEA ont été laissés libres de participer à l'exercice AQUAREF. En conséquence, seuls 11 laboratoires ont restitué des données de mesure sur la détermination de la solution de référence, ce qui correspond à une petite moitié des réponses habituellement obtenues pour ces paramètres dans les essais BIPEA. Même si d'un point de vue statistique ce nombre est assez faible, la démarche proactive de certains laboratoires pour soutenir les travaux Aquaref et l'amélioration de la qualité des données de mesure doit être soulignée.

La Figure 2 ci-dessous présente, pour chacune des 5 triazines et 3 phénylurées, une représentation graphique des résultats (moyenne et écart-type) de chacun des laboratoires ayant participé à la comparaison. La valeur de référence et son incertitude type de la solution de référence sont également représentées.

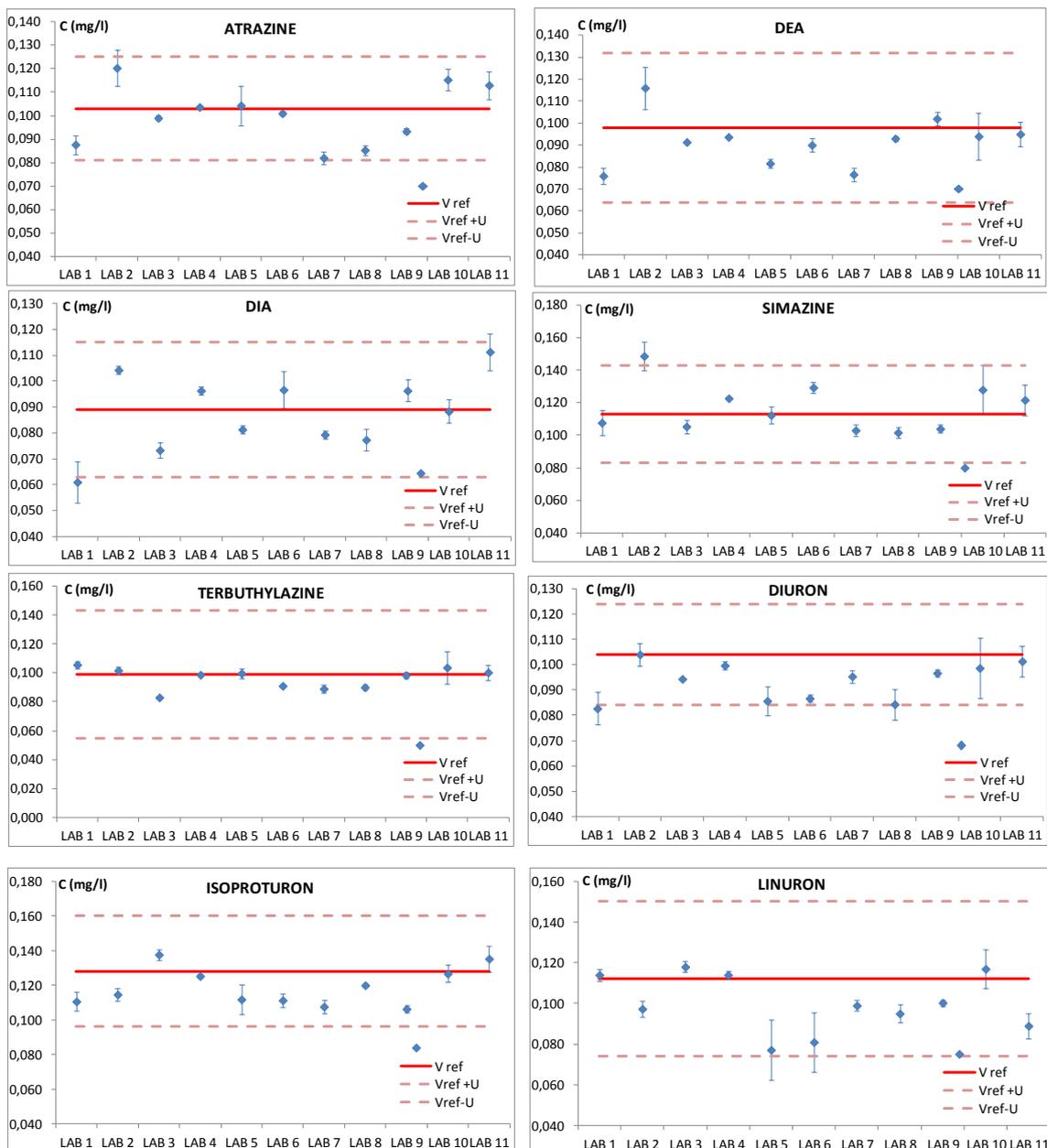


Figure 2 : Résultats des déterminations (mg/L) de chacun des laboratoires pour chacun des pesticides de la solution de référence (moyenne \pm écart type). Mise en perspective avec la valeur de référence (valeur de référence \pm incertitude élargie U (k=2))

4.2 DETERMINATION DE LA VALEUR ASSIGNEE

La valeur assignée telle qu'elle est définie dans la norme NF ISO 13528 peut soit être une valeur de référence indépendante des résultats des participants, soit une valeur estimée à partir des résultats des participants. Considérant qu'elle sert de base à la détermination des scores de performances des laboratoires et par conséquent à l'évaluation de leur aptitude, ceci n'est pas dénué d'importance.

Le Tableau 2 résume les résultats obtenus par les différents scénarii mis en œuvre pour la détermination des estimateurs : valeur assignée à l'essai et écart-type d'aptitude de la comparaison inter laboratoires et qui seront mis en œuvre dans un second temps pour évaluer l'aptitude des laboratoires participants.

Tableau 2 : Estimation de la moyenne et de l'écart type pour l'évaluation de l'aptitude par différents scénarios normatifs

Scénario	Estimations	Atrazine	DIA	DEA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
ISO 5725-2**	Nombre Laboratoires	11	11	11	11	10	11	11	11
	Moyenne générale (mg/L)	0.1005	0.0878	0.0918	0.1168	0.0957	0.0936	0.1189	0.1002
	Ecart Type Répétabilité (S _{rj}) (mg/L)	0.0044	0.0047	0.0050	0.0070	0.0026	0.0054	0.0047	0.0076
	Ecart Type Reproductibilité (SR _i) (mg/L)	0.0131	0.0153	0.0121	0.0158	0.0074	0.0087	0.0116	0.0156
ISO 13528	x* (algorithme A) (mg/L)	0.1	0.088	0.092	0.118	0.098	0.096	0.119	0.103
	S* (algorithme A) (mg/L)	0.016	0.019	0.013	0.016	0.009	0.012	0.014	0.014
	SPDA (20%) (mg/L)	0.0200	0.0176	0.0184	0.0236	0.0196	0.0192	0.0238	0.0206
DIS 13528 Révision	x* (Hample estimator) (mg/L)	0.1	0.088	0.092	0.118	0.098	0.096	0.119	0.103
	S* (method Q) (mg/L)	0.015	0.023	0.015	0.013	0.011	0.014	0.018	0.013
Valeur de référence	X réf (LNE) (mg/L)	0.103	0.089	0.098	0.113	0.099	0.104	0.128	0.112
	u réf (LNE) (mg/L)	0.011	0.013	0.017	0.015	0.022	0.01	0.016	0.019
	SPDA (20%) (mg/L)	0.0206	0.0178	0.0196	0.0226	0.0198	0.0208	0.0256	0.0224

** les résultats de l'analyse statistique COCHRAN et GRUBBS sont présentés dans l'annexe 4.

La Figure 3 présente une comparaison des différences relatives entre la valeur de référence (indépendante des mesures des laboratoires) et les valeurs estimées à partir des mesures des laboratoires selon les différents scénarios.

Les éléments suivants peuvent être mis en avant :

- Une analyse globale (figure 3 et figure 4) confirme l'homogénéité et la bonne maîtrise de l'analyse de la population de laboratoires ayant participé à cette CIL ;
- A l'exception de la simazine, les valeurs moyennes estimées à partir des mesures des laboratoires sont plus faibles que la valeur de référence. La

différence est comprise entre 1% environ pour la DIA et atteint 8 à 11% pour l'isoproturon et le linuron ;

- La terbutylazine et la DIA apparaissent comme les 2 pesticides pour lesquels l'ensemble des estimations est le plus concordant ;
- Les valeurs moyennes robustes estimées par l'algorithme A et l'estimateur Hampel n'apparaissent pas comme différentes.

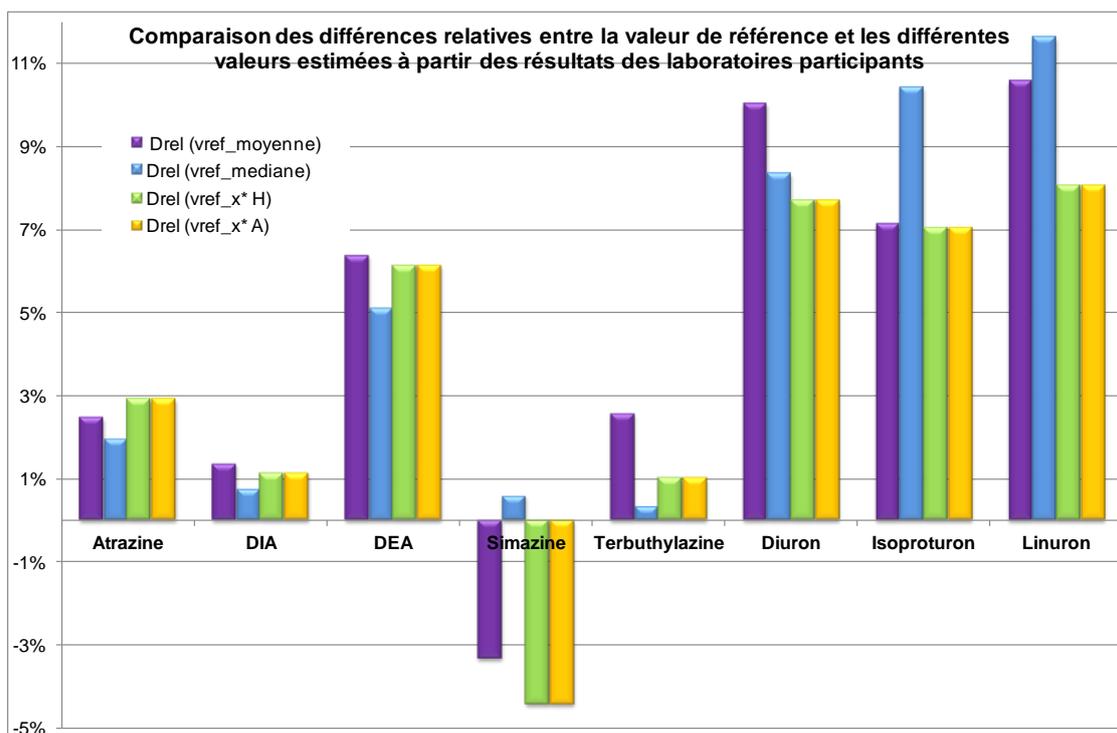
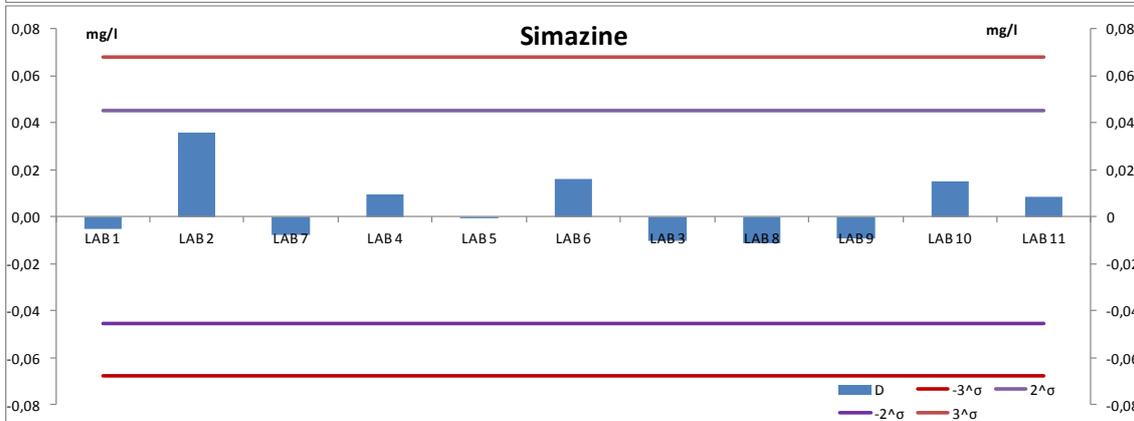
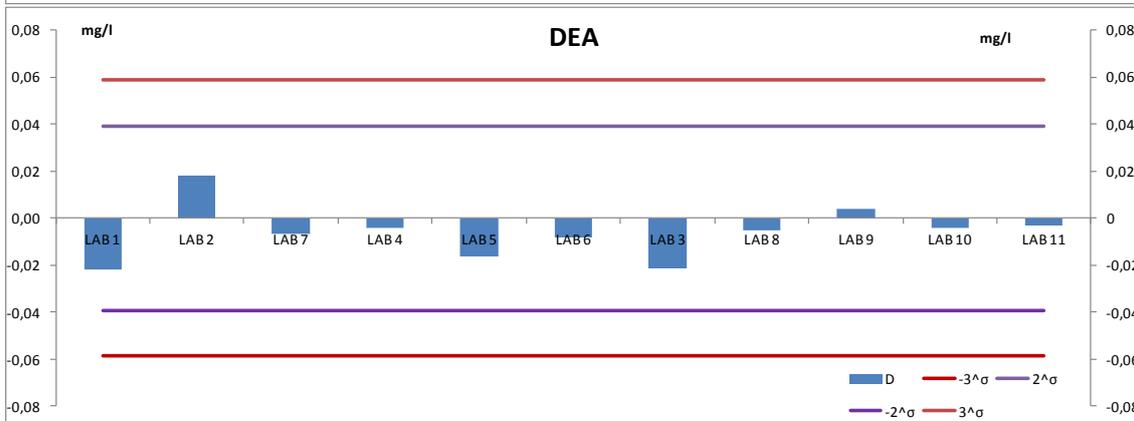
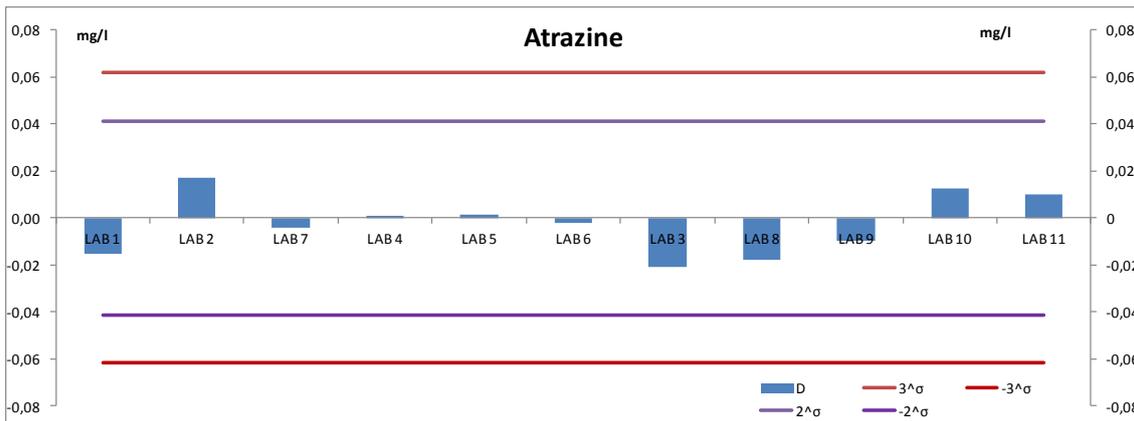


Figure 3 : Comparaison des différences relatives entre la valeur de référence (indépendante) et les valeurs estimées à partir des résultats des laboratoires participants.

$$D \text{ rel} = (X_{\text{ref}} - X_{\text{estimée}}) / X_{\text{ref}} \%$$

Afin d'aller plus loin dans la compréhension de la significativité des biais observés, les outils proposés dans la norme 13528 (paragraphe 7-1) sont utilisés. La figure suivante en présente un résumé pour chacun des paramètres et chacun des laboratoires de la CIL. Pour aucun laboratoire ni aucun paramètre, le biais observé entre la moyenne des résultats individuelles et la valeur de référence n'est significatif. Ce qui confirme les observations précédentes sur la maîtrise de l'analyse par les laboratoires. En outre, au vue des incertitudes sur la valeur de référence, il n'existe pas de différences significatives entre les différentes valeurs estimées à partir des résultats des laboratoires participants et la valeur de référence.



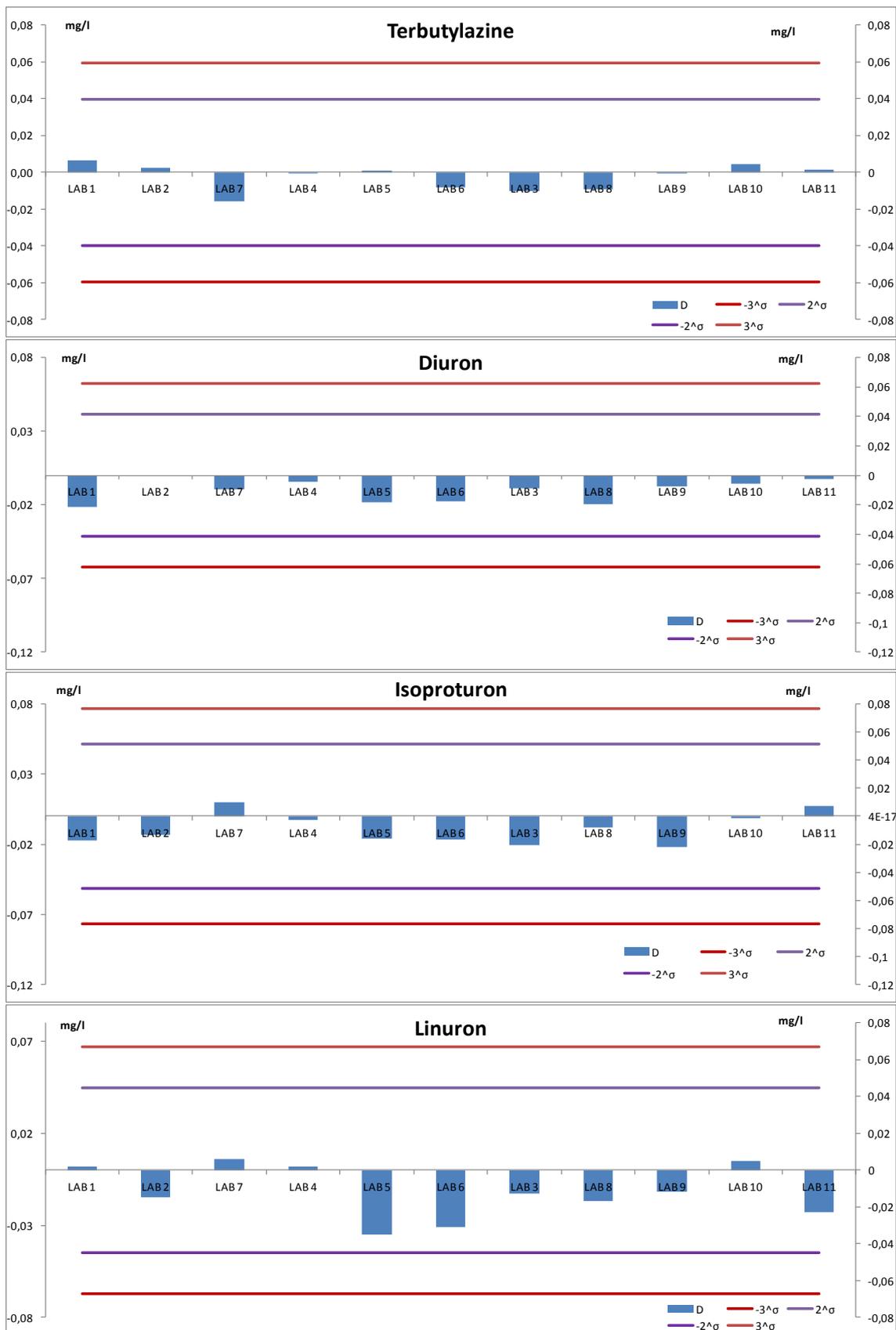


Figure 4 : Evaluation de la performance au travers du score D : significativité du biais par rapport à la valeur de référence.

4.3 ÉVALUATION DE LA PERFORMANCE

□ ÉVALUATION DE LA PERFORMANCE AU TRAVERS DU SCORE Z

Les tableaux 3 à 6 présentent les scores Z obtenus par chacun des laboratoires participants et chacune des molécules visées selon les différentes méthodes d'estimation norme 13528. Les résultats des scores Z obtenus - compris entre -2 et 2, quelque soit la stratégie d'estimation retenue - par les laboratoires mettent en évidence la bonne maîtrise de l'analyse instrumentale par les participants notamment si l'on considère que les valeurs de score Z ne sont pas différentes lorsque la valeur assignée a été déterminée sur la base des résultats des participants ou lorsque cette dernière est obtenue par une valeur externe.

Tableau 3 : Scores de performance score Z établis en considérant la moyenne robuste et l'écart-type robuste selon algorithm A pour chacun des laboratoires et chacun des 8 pesticides de la comparaison.

Code labo	Atrazine	DIA	DEA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
LAB 1	-0.7708	-1.4211	-1.2308	-0.6458	0.8519	-1.1111	-0.5952	0.7857
LAB 2	1.2708	0.8596	1.8462	1.9167	0.4074	0.6667	-0.3095	-0.4048
LAB 7	-0.0625	-0.7719	-0.0513	-0.7917	-1.6667	-0.1389	1.3333	1.0714
LAB 4	0.2292	0.4386	0.1282	0.2917	0.0741	0.3056	0.4524	0.7857
LAB 5	0.2708	-0.3509	-0.7949	-0.3542	0.1852	-0.8611	-0.5119	-1.8452
LAB 6	0.0625	0.4561	-0.1538	0.7083	-0.7778	-0.7778	-0.5476	-1.5714
LAB 3	-1.1250	-0.4561	-1.1795	-0.9375	-1.0000	-0.0556	-0.8095	-0.2857
LAB 8	-0.9167	-0.5614	0.0769	-1.0208	-0.8889	-0.9722	0.0714	-0.5714
LAB 9	-0.4167	0.4386	0.7692	-0.8750	0.0370	0.0556	-0.9048	-0.1905
LAB 10	0.9583	0.0175	0.1538	0.6250	0.6296	0.2222	0.5476	1.0000
LAB 11	0.8125	1.2281	0.2308	0.2292	0.2593	0.4444	1.1667	-1.0000

Tableau 4 : Scores de performance score Z établis en considérant la moyenne robuste établie selon algorithm A comme valeur assignée et un écart-type d'évaluation de l'aptitude fixé 20% pour chacun des laboratoires et chacun des 8 pesticides de la comparaison.

Code labo	Atrazine	DIA	DEA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
LAB 1	-0.617	-1.534	-0.870	-0.438	0.391	-0.694	-0.350	0.534
LAB 2	1.017	0.928	1.304	1.299	0.187	0.417	-0.182	-0.275
LAB 7	-0.050	-0.833	-0.036	-0.537	-0.765	-0.087	0.784	0.728
LAB 4	0.183	0.473	0.091	0.198	0.034	0.191	0.266	0.534
LAB 5	0.217	-0.379	-0.562	-0.240	0.085	-0.538	-0.301	-1.254
LAB 6	0.050	0.492	-0.109	0.480	-0.357	-0.486	-0.322	-1.068
LAB 3	-0.900	-0.492	-0.833	-0.636	-0.459	-0.035	-0.476	-0.194
LAB 8	-0.733	-0.606	0.054	-0.692	-0.408	-0.608	0.042	-0.388
LAB 9	-0.333	0.473	0.543	-0.593	0.017	0.035	-0.532	-0.129
LAB 10	0.767	0.019	0.109	0.424	0.289	0.139	0.322	0.680
LAB 11	0.650	1.326	0.163	0.155	0.119	0.278	0.686	-0.680

Tableau 5 : Scores de performance score Z établis en considérant la moyenne robuste établie par «Hampe estimator» comme valeur assignée et un écart-type d'évaluation de l'aptitude fixé à 20% pour chacun des laboratoires et chacun des 8 pesticides de la comparaison.

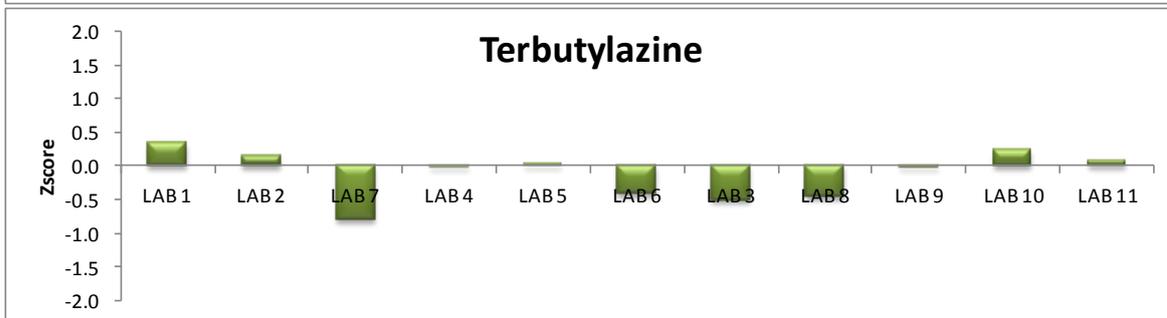
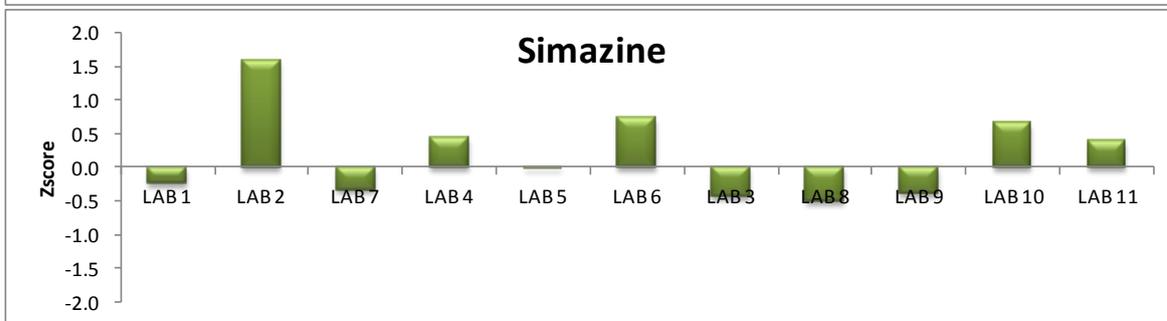
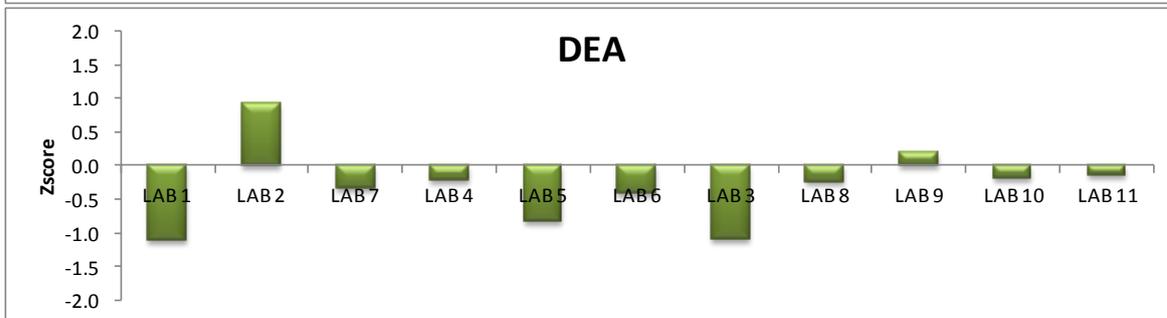
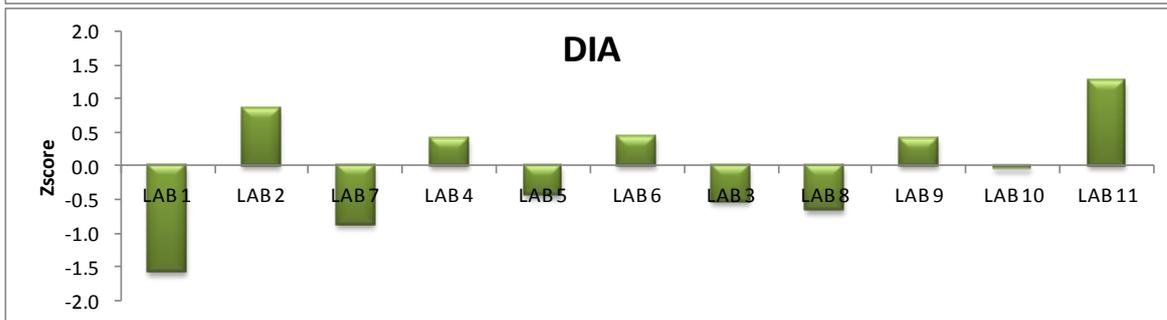
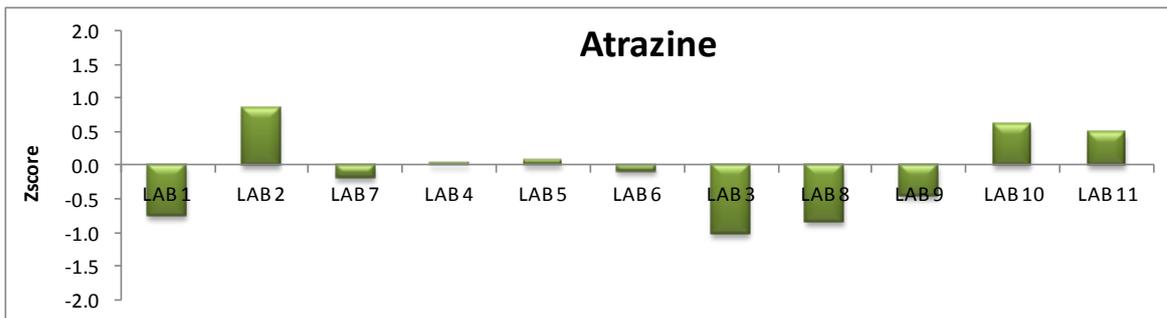
Code labo	Atrazine	DIA	DEA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
LAB 1	-0.6167	-1.5341	-0.8696	-0.4379	0.3912	-0.6944	-0.3501	0.5340
LAB 2	1.0167	0.9280	1.3043	1.2994	0.1871	0.4167	-0.1821	-0.2751
LAB 7	-0.0500	-0.8333	-0.0362	-0.5367	-0.7653	-0.0868	0.7843	0.7282
LAB 4	0.1833	0.4735	0.0906	0.1977	0.0340	0.1910	0.2661	0.5340
LAB 5	0.2167	-0.3788	-0.5616	-0.2401	0.0850	-0.5382	-0.3011	-1.2540
LAB 6	0.0500	0.4924	-0.1087	0.4802	-0.3571	-0.4861	-0.3221	-1.0680
LAB 3	-0.9000	-0.4924	-0.8333	-0.6356	-0.4592	-0.0347	-0.4762	-0.1942
LAB 8	-0.7333	-0.6061	0.0543	-0.6921	-0.4082	-0.6076	0.0420	-0.3883
LAB 9	-0.3333	0.4735	0.5435	-0.5932	0.0170	0.0347	-0.5322	-0.1294
LAB 10	0.7667	0.0189	0.1087	0.4237	0.2891	0.1389	0.3221	0.6796
LAB 11	0.6500	1.3258	0.1630	0.1554	0.1190	0.2778	0.6863	-0.6796

Tableau 6 : Scores de performance score Z établis en considérant la valeur de référence de la solution de référence comme valeur assignée et un écart-type d'évaluation de l'aptitude fixé à 20% pour chacun des laboratoires et chacun des 8 pesticides de la comparaison.

Code labo	Atrazine	DIA	DEA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
LAB 1	-0.7443	-1.5730	-1.1224	-0.2360	0.3367	-1.0256	-0.6771	0.0893
LAB 2	0.8414	0.8614	0.9184	1.5782	0.1347	0.0000	-0.5208	-0.6548
LAB 7	-0.1942	-0.8801	-0.3401	-0.3392	-0.8081	-0.4647	0.3776	0.2679
LAB 4	0.0324	0.4120	-0.2211	0.4277	-0.0168	-0.2083	-0.1042	0.0893
LAB 5	0.0647	-0.4307	-0.8333	-0.0295	0.0337	-0.8814	-0.6315	-1.5551
LAB 6	-0.0971	0.4307	-0.4082	0.7227	-0.4040	-0.8333	-0.6510	-1.3839
LAB 3	-1.0194	-0.5431	-1.0884	-0.4425	-0.5051	-0.4167	-0.7943	-0.5804
LAB 8	-0.8576	-0.6554	-0.2551	-0.5015	-0.4545	-0.9455	-0.3125	-0.7589
LAB 9	-0.4693	0.4120	0.2041	-0.3982	-0.0337	-0.3526	-0.8464	-0.5208
LAB 10	0.5987	-0.0375	-0.2041	0.6637	0.2357	-0.2564	-0.0521	0.2232
LAB 11	0.4854	1.2547	-0.1531	0.3835	0.0673	-0.1282	0.2865	-1.0268

La Figure 5 représente graphiquement les scores Z (obtenus à partir de la valeur de référence de la solution de référence comme valeur assignée et un écart-type d'évaluation de l'aptitude fixé à 20%) pour chacun des laboratoires ayant participé à la comparaison et chacun des pesticides présentés dans le tableau 6. Les éléments suivants peuvent être mis en avant :

- Scores Z < 0 pour l'ensemble des participants qui indique une tendance à un biais systématique négatif pour le diuron ;
- Scores Z < 0 pour la majorité des participants qui indique une tendance à un biais systématique négatif pour le linuron, l'isoproturon et la DEA ;
- Scores Z du LAB3 < 0 pour les 8 pesticides ce qui indique une tendance à un biais négatif systématique. On notera que ce laboratoire utilise un étalon interne (atrazine D5) commun pour l'ensemble des 8 pesticides et qu'il applique une politique de non prise en compte de la pureté des étalons ;
- Scores Z du LAB8 sont < 0 pour les 8 pesticides ce qui indique une tendance à un biais négatif systématique. On notera que ce laboratoire déclare mettre en œuvre une méthode de quantification par étalonnage externe bien qu'il mette en œuvre des étalons internes (Diuron D6 pour les phénylurées et Chlorpyrifos ethyl D10 pour les triazines).
- Cependant, au vue des incertitudes sur la valeur de référence, ces biais observés n'apparaissent pas comme significatifs.



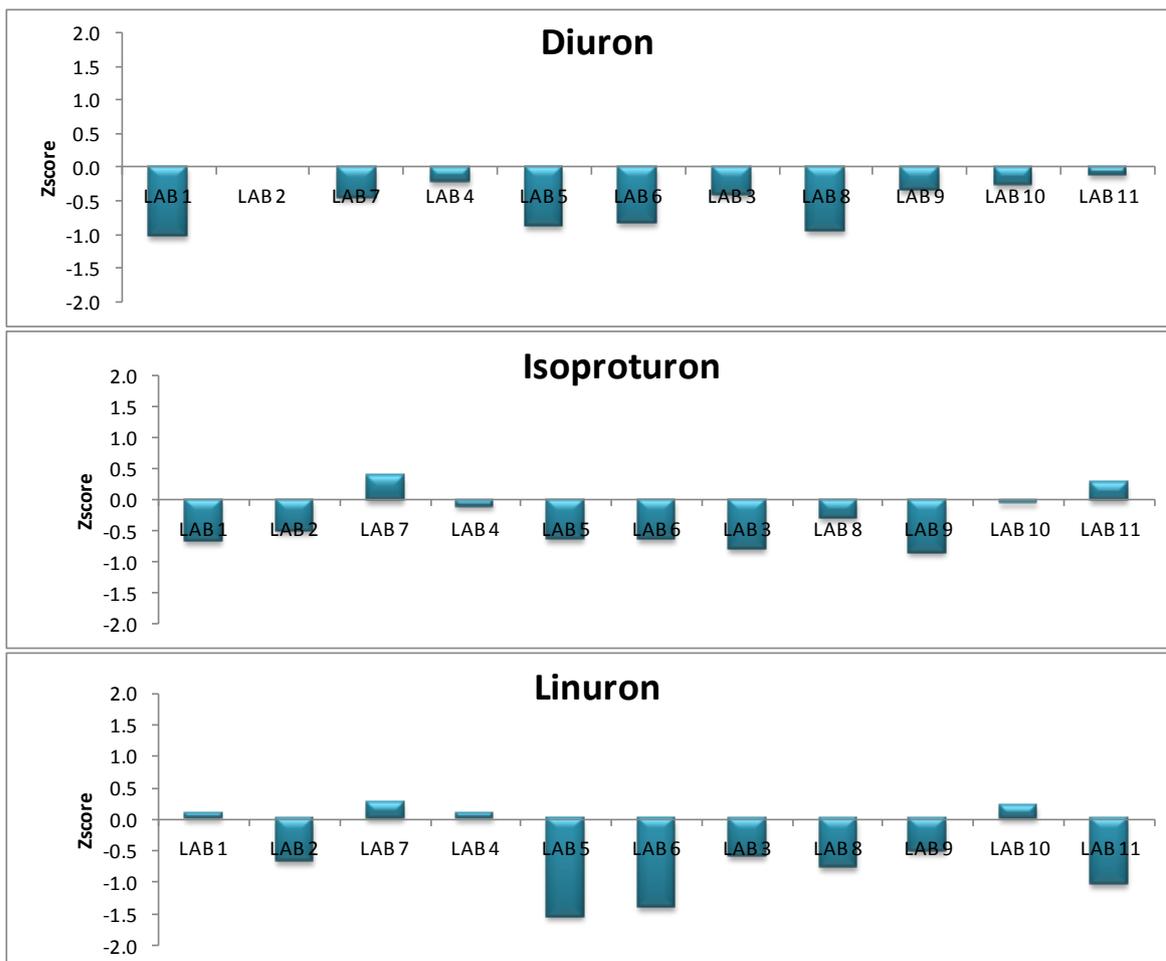


Figure 5 : Représentation graphique des scores Z obtenus par l'ensemble des participants

Les scores Z présentés ont été déterminés en considérant la valeur de référence de la solution de référence comme valeur assignée et un écart-type d'évaluation de l'aptitude fixé à 20% (cf tableau 5)

□ EVALUATION DE LA PERFORMANCE AU TRAVERS DU NOMBRE EN

L'évaluation de la performance au travers du nombre En (présentés dans les Tableaux 7 et 8) est une approche complémentaire au score Z intéressante puisque qu'elle permet une évaluation de la justesse et considère l'incertitude de mesure. Les points suivants peuvent être mis en avant :

- Les nombres En estimés en considérant l'incertitude élargie déclarée par le laboratoire ou une incertitude estimée comme étant égale à 2 fois l'écart-type de répétabilité ne sont pas significativement différents ;
- A l'exception du laboratoire 2 pour la simazine, aucun problème de justesse n'est mis en évidence ($|En| < 1$.)

Tableau 7 : Scores de performance nombre En établis en considérant la valeur de référence de la solution de référence et son incertitude élargie ainsi que la moyenne des déterminations de chaque laboratoire et l'incertitude élargie déclarée pour chacun des 8 pesticides de la comparaison.

Code labo	Atrazine	DIA	DEA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
LAB 1	-0.5450	-0.6986	-0.4824	-0.1016	0.1093	-0.4646	-0.3450	0.0337
LAB 2	0.7601	0.5746	0.5118	1.1387	0.0602	0.0000	-0.4042	-0.3777
LAB 7								
LAB 4	0.0179	0.1847	-0.0956	0.2278	-0.0063	-0.1202	-0.0608	0.0413
LAB 5	0.0438	-0.1859	-0.4347	-0.0179	0.0138	-0.4648	-0.3205	-0.7472
LAB 6	-0.0828	0.2786	-0.2275	0.4996	-0.1781	-0.7903	-0.4925	-0.7938
LAB 3	-0.7720	-0.3166	-0.5741	-0.2731	-0.2104	-0.3142	-0.5236	-0.3027
LAB 8	-0.7901	-0.4289	-0.1468	-0.3704	-0.2041	-0.8432	-0.2495	-0.4353
LAB 9	-0.1930	0.1593	0.0869	-0.1772	-0.0112	-0.2131	-0.5579	-0.2410
LAB 10	0.5104	-0.0245	-0.1145	0.4743	0.1034	-0.2476	-0.0398	0.1272
LAB 11	0.3363	0.6808	-0.0761	0.2404	0.0276	-0.0943	0.1943	-0.5356

Tableau 8 : Scores de performance nombre En établis en considérant la valeur de référence de la solution de référence et son incertitude élargie ainsi que la moyenne des déterminations de chaque laboratoire et une incertitude élargie égale à deux fois l'écart type de répétabilité pour chacun des 8 pesticides de la comparaison.

Code labo	Atrazine	DIA	DEA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
LAB 1	-0.6542	-0.9172	-0.6330	-0.1587	0.1505	-0.8972	-0.5122	0.0520
LAB 2	0.6508	0.5857	0.4617	1.0172	0.0602	0.0000	-0.4055	-0.3785
LAB 7	-0.1811	-0.5866	-0.1960	-0.2468	-0.3633	-0.4825	0.2962	0.1564
LAB 4	0.0303	0.2801	-0.1274	0.3220	-0.0076	-0.2142	-0.0831	0.0524
LAB 5	0.0482	-0.2929	-0.4768	-0.0210	0.0150	-0.7939	-0.4456	-0.7210
LAB 6	-0.0905	0.2577	-0.2317	0.5324	-0.1816	-0.8567	-0.5050	-0.6447
LAB 3	-0.9281	-0.3693	-0.6176	-0.3241	-0.2256	-0.4202	-0.6161	-0.3388
LAB 8	-0.7890	-0.4285	-0.1468	-0.3694	-0.2039	-0.8391	-0.2495	-0.4360
LAB 9	-0.4370	0.2686	0.1159	-0.2954	-0.0151	-0.3625	-0.6714	-0.3060
LAB 10	0.5187	-0.0242	-0.0999	0.3543	0.0948	-0.1713	-0.0398	0.1173
LAB 11	0.3990	0.7557	-0.0839	0.2456	0.0295	-0.1138	0.2075	-0.5750

4.4 ESTIMATIONS DES INCERTITUDES DE MESURE

Dans le contexte de ce travail, les laboratoires ont été invités à fournir leur incertitude instrumentale. Ces incertitudes estimées ont été comparées à l'écart type de répétabilité (S_r) à partir des 3 mesures individuelles fournies par le laboratoire. La Figure 6 présente ces résultats pour chaque laboratoire participant. Les points suivants peuvent être mis en avant :

- Pour les laboratoires 11, 9, 1, 3, 4: les incertitudes relatives sont plus importantes que l'écart-type relatif, ce qui démontre que la répétabilité est une des composantes du budget d'incertitudes et que l'incertitude apparaît comme cohérente avec les données de répétabilité du laboratoire

- Pour le laboratoire 8: l'incertitude relative déclarée correspond à l'écart type de répétabilité. La répétabilité devrait donc être dans ce cas la principale composante de l'incertitude considérée ;

- Pour le laboratoire 6 (cas du linuron et la DIA), le laboratoire 5 (cas du linuron) et le laboratoire 2 (cas de l'atrazine) selon la molécule considérée, l'estimation de l'incertitude apparaît comme moins maîtrisée. L'hypothèse que certains facteurs d'influences aient été négligés ou mal estimés peut être faite ;

- Pour le laboratoire 10 : les incertitudes déclarées sont plus petites que la répétabilité observée. L'hypothèse que certains facteurs d'influences aient été négligés ou mal estimés peut être faite.





Figure 6 : Comparaison des incertitudes type relatives annoncées par les laboratoires participants à l'essai et les écarts type relatifs de répétabilité (n=3).

4.5 EVALUER L'EVOLUTION DES PRATIQUES ET DE LA MAITRISE DES LABORATOIRES

La Figure 7 met en évidence pour chacun des 8 pesticides étudiés, l'évolution des performances pour les 11 laboratoires ayant participé à ce travail. Les résultats des campagnes de juin 2008 à juin 2012 ont été fournis par le BIPEA, les résultats (colonne bleue) de juin 2013 proviennent de ce travail. Les principaux points d'intérêts sont les suivants :

- amélioration de l'aptitude de l'ensemble des laboratoires ;
- amélioration de la maîtrise analytique pour l'ensemble des paramètres ;

- amélioration des pratiques y compris à des niveaux de concentrations plus représentatifs des niveaux d'occurrence environnementaux (entre juin 2008 et juin 2013, les concentrations des solutions ont diminué d'un facteur compris entre 5 à 10) ;

ATRAZINE		juin-08	juin-09	juin-10	juin-11	juin-12	juin-13
Valeur assignée	X (µg,l-1)	1300.0	800.0	120.0	175.0	140.0	103.0
LAB 1		(HD)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 2		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 3		(HS)	(HS)		(HS)	(HS)	(HS)
LAB 5		(GM)	(GM)	(GM)	(GM)	(GM)	(GM)
LAB 6		(HD)	(HS)	(HS)	(GS)	(GS)	(GS)
LAB 9				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 11				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)

DEA		juin-08	juin-09	juin-10	juin-11	juin-12	juin-13
Valeur assignée	X (µg,l-1)	1290.0	840.0	150.0	125.0	180.0	98.0
LAB 1		(HD)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 2		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 3		(HS)	(HS)		(HS)	(HS)	(HS)
LAB 5		(GM)	(GM)	(GM)	(GM)	(GM)	(GM)
LAB 6		(HD)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 9				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 11				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)

DIA		juin-08	juin-09	juin-10	juin-11	juin-12	juin-13
Valeur assignée	X	750.0	1250.0	190.0	130.0	160.0	89.0
LAB 1		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 2		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 3		(HS)	(HS)		(HS)	(HS)	(HS)
LAB 5		(GM)	(GM)	(GM)	(GM)	(GM)	(GM)
LAB 6		(HD)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 9				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 11				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)

SIMAZINE		juin-08	juin-09	juin-10	juin-11	juin-12	juin-13
Valeur assignée	X	675.0	1180.0	125.0	190.0	150.0	113.0
LAB 1		(HD)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 2		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HM)	(HM)
LAB 3		(HS)	(HS)		(HS)	(HS)	(HS)
LAB 5		(GM)	(GM)	(GM)	(GM)	(GM)	(GM)
LAB 6		(HD)	(HS)	(HS)	(GS)	(GS)	(GS)
LAB 9				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 11				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)

TERBUTHYLAZINE		juin-08	juin-09	juin-10	juin-11	juin-12	juin-13
Valeur assignée	X	545.0	1450.0	200.0	105.0	135.0	99.0
LAB 1		(HD)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 2		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 3		(HS)	(HS)		(HS)	(HS)	(HS)
LAB 5		(GM)	(GM)	(GM)	(GM)	(GM)	(GM)
LAB 6		(HD)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 9				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 11				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)

DIURON		juin-08	juin-09	juin-10	juin-11	juin-12	juin-13
Valeur assignée	X ($\mu\text{g},\text{l}^{-1}$)	475.0	410.0	450.0	425.0	500.0	104.0
LAB 1		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 2		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 3		(HS)	(HS)		(HS)	(HS)	(HS)
LAB 5		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 6		(HD)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 9				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 11				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)

ISOPROTURON		juin-08	juin-09	juin-10	juin-11	juin-12	juin-13
Valeur assignée	X ($\mu\text{g},\text{l}^{-1}$)	415.0	465.0	415.0	485.0	430.0	128.0
LAB 1		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 2		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 3		(HS)	(HS)		(HS)	(HS)	(HS)
LAB 5		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 6		(HD)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 9				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 11				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)

LINURON		juin-08	juin-09	juin-10	juin-11	juin-12	juin-13
Valeur assignée	X ($\mu\text{g},\text{l}^{-1}$)	410.0	485.0	415.0	440.0	480.0	112.0
LAB 1		(HD)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 2		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 3		(HS)	(HS)		(HS)	(HS)	(HS)
LAB 5		(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 6		(HD)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 9				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)
LAB 11				(HS)	(HS)	(HS)	(HS)

Figure 7 : Evaluation de l'aptitude des laboratoires dans le temps.

Juin2008-juin2012 : évaluation de l'aptitude des participants à déterminer les différents pesticides au cours d'essais d'aptitude BIPEA (solution mélange dans l'acétone)

Juin2013 : évaluation de l'aptitude des participants à déterminer les différents pesticides dans le présent exercice (solution de référence dans l'acétonitrile)

Légende :

HS : chromatographie en phase liquide - spectrométrie de masse en tandem ;

HD : chromatographie en phase liquide - barrettes de diode ;

GM : chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse ;

HM : chromatographie en phase liquide - spectrométrie de masse ;

GS : chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse en tandem ;

Résultat non juste, hors de l'intervalle de tolérance par excès. Il correspond à un biais positif ;

Résultat non juste, hors de l'intervalle de tolérance par défaut. Il correspond à un biais négatif.

5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES – PARTIE 1

A l'issue de cette première partie de l'exercice, les éléments et enseignements sont les suivants :

- Les laboratoires présentent une très bonne aptitude à l'analyse des phénylurées et triazines et fournissent des résultats homogènes entre eux quant à la détermination de la solution de référence.
- Sur la base des réponses fournies par les laboratoires grâce au questionnaire envoyé, une très grande diversité des pratiques des laboratoires en termes de méthodologies portant sur l'étalonnage et la stratégie de quantification a été observée. Cependant au regard du faible nombre de participants ayant participé à cet exercice, il n'a pas été possible d'exploiter statistiquement ces informations ;
- Comme cela a été souligné au travers du présent document, certaines interrogations demeurent sur l'estimation des incertitudes de mesure. Ceci légitime la poursuite des travaux sur l'estimation des sources d'incertitudes ;
- Enfin, cet exercice conforte l'avantage à recourir à des valeurs assignées et à de critères d'évaluation indépendants des résultats des participants en vue de mettre en évidence les biais systématiques. Il conforte le recours aux solutions de référence comme premier outil de démonstration de l'évaluation de l'aptitude des participants.

Ce premier exercice introduit les travaux Aquaref 2014 :

- Interprétation des résultats de la CIL organisée par l'INERIS tel que défini dans le paragraphe 2 du présent document ;
- Mise en perspectives des deux comparaisons interlaboratoires sur les pesticides ;
- Synthèse dans une optique d'amélioration et d'harmonisation des pratiques et de la qualité des mesures.

Partie 2 : Etude de l'impact des solutions étalons sur la traçabilité des valeurs de référence

En 2012 l'INERIS a organisé un exercice d'inter-comparaison sur la détermination des organoétains (OTC ; organotin compounds) dans les eaux de surface, aux concentrations compatibles avec la directive cadre sur l'eau DCE adoptée en 2000 (N°DRC-12-126814-07575A).

Les résultats de cet exercice ont mis en évidence plusieurs difficultés analytiques en termes d'inadéquation des méthodes utilisées par les participants à satisfaire aux limites de quantification et d'estimation de niveaux d'incertitude aberrants. De plus, un biais significatif entre les valeurs de monobutylétain et dibutylétain cation mesurées par méthode primaire et les valeurs consensuelles a été mis en évidence. Les solutions commerciales de mono, di et tri-butylétains (MBT, DBT, TBT) ont été identifiées comme source de problèmes par le groupe de travail SGT8 « analyse en rejets canalisés » (solutions commerciales servant à l'étalonnage et résultats de CIL).

Pour mieux comprendre l'origine du biais analytique entre la méthode primaire et les valeurs consensuelles et pour vérifier les concentrations des solutions commerciales d'organoétains, le LNE a effectué des analyses supplémentaires, qui font l'objet de cette étude.

6. ANALYSE D'UNE EAU DE REFERENCE PREPAREE PAR GRAVIMETRIE

Un matériau de référence certifié pour les organoétains dans l'eau n'est pas encore commercialement disponible. Pour vérifier la justesse de la méthode appliquée, les analyses conduites au LNE se basent sur une eau de référence préparée par gravimétrie en diluant trois solutions étalons mères respectivement de tri-, di- et mono- butylétains, à partir de produits purs.

Le travail conduit en 2012 avait montré un dosage problématique dans le cas des composés mono- et di- substitués : les écarts normalisés E_N (ISO 13528), entre les valeurs mesurées et les valeurs gravimétriques étaient respectivement de 2.5 et 2.2 dans le cas du di- et mono- butylétain cation. L'écart normalisé permet d'évaluer la différence entre les valeurs mesurées et celles certifiées en tenant compte des incertitudes associées: quand $E_N > 2$ il y a une différence significative entre les deux valeurs (intervalle de confiance de 95%). Au regard des écarts observés sur le monobutylétain et dibutylétain, la restitution des valeurs de référence pour la Campagne 2012 : « Organoétains – DCE Compatible » s'est limitée au paramètre tributylétain cation.

En 2013 une série de tests a été effectuée pour améliorer la méthode analytique, portant une attention particulière aux composés mono- et di-substitués. Les analyses ont été effectuées en utilisant la méthode primaire de la dilution isotopique, ainsi que l'étalonnage externe avec étalons internes. De plus la méthode a été adaptée au dosage d'organoétains dans des solutions concentrées en présence de solvants tels que le méthanol, pour pouvoir analyser ensuite les solutions commerciales d'organoétains.

Les paramètres suivants ont été étudiés:

- La composition isotopique des solutions enrichies en isotopes (spikes) a été vérifiée (résultats conformes aux certificats).
- Le temps d'intégration des pics chromatographiques et le mode d'intégration ont été optimisés pour le dosage de solutions concentrées en organocation (0.5 ng/g dans l'hexane).
- Plusieurs tests ont été conduits pour vérifier les étalons utilisés pour redéterminer les concentrations des spikes. Une attention spéciale a été portée aux dates de préparation des solutions étalons mères et aux fournisseurs des organoétains purs (pour chaque molécule, deux produits purs ont été achetés, chez les sociétés Fluka et Alfa Aesar). De plus, la teneur en eau du DBT vendu par ALFA AESAR a été vérifiée par évaluation du poids sec (1.4% environ).
- L'étape de dérivation et d'extraction liquide-liquide a été ré-optimisée en évaluant l'effet du volume d'hexane, du volume et de la concentration de l'agent de dérivation, de la double extraction successive, etc.
- L'influence des rapports isotopiques utilisés pour la dilution isotopique a été étudiée dans l'intervalle 0.02 et 1.
- La dilution isotopique a été réalisée pour chaque composé séparément, pour éviter les problèmes liés à l'interconversion des espèces.
- Le partage des OTC entre les différents solvants utilisés au cours de la procédure analytique a été étudié. Différents solvants ont été utilisés pour la préparation des dilutions intermédiaires : le mélange acide acétique/méthanol (3:1) (v/v), l'acide acétique pur, l'hexane, l'eau milliQ, le tampon acétate, etc. Les résultats obtenus dans la solution tampon ont été très satisfaisants.

Ces essais ont permis d'améliorer la méthode analytique, notamment l'étape de préparation et les niveaux de blancs. Les résultats de l'application à une eau de référence préparée par gravimétrie sont montrés dans le Tableau 9.

		Valeurs gravimétriques		Valeurs mesurées par GC-ICPMS		E_N	Taux de recouvrement (%)
		C ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{L}$)	U_c ($\text{ng}_{\text{OTC}}/\text{L}$) $k=2$	μ ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{L}$)	U_μ ($\text{ng}_{\text{OTC}}/\text{L}$) $k=2$		
MBT	DI	0.478	0.024	0.470	0.029	0.5	98.2
	Et. externe	0.784	0.038	0.819	0.147	0.5	104.5
DBT	DI	0.499	0.022	0.493	0.024	0.4	98.8
	Et. externe	0.781	0.034	0.722	0.130	0.9	92.5
TBT	DI	0.512	0.023	0.518	0.049	0.2	101.3
	Et. externe	0.799	0.039	0.809	0.146	0.1	101.3

Tableau 9 : Valeurs mesurées par dilution isotopique (DI) et par étalonnage externe du mono-, di- et tri- butylétain cation dans l'eau de référence, comparées avec les valeurs gravimétriques. C : concentration des différents composés calculée par gravimétrie; μ : valeur moyenne des concentrations mesurées; U : incertitude de mesure établie avec un facteur d'élargissement $k=2$; E_N : écart normalisé.

Les taux de recouvrement sont proches de 100% (Tableau 9 et Figure 8) et les écarts normalisés sont largement inférieurs à 2, pour les trois composés et ce indépendamment de la méthode d'étalonnage utilisée. Les incertitudes de mesure sont en moyenne de 7% ($k=2$) lorsque la DI est employée et de 18% ($k=2$) quand l'étalonnage externe est employé. La méthode analytique a été ainsi validée aux concentrations de l'ordre de 500 $\text{ng}_{\text{OTC}}/\text{L}$. La méthode a été ensuite utilisée pour doser les solutions étalons commerciales de mono, di et tri-butylétain.

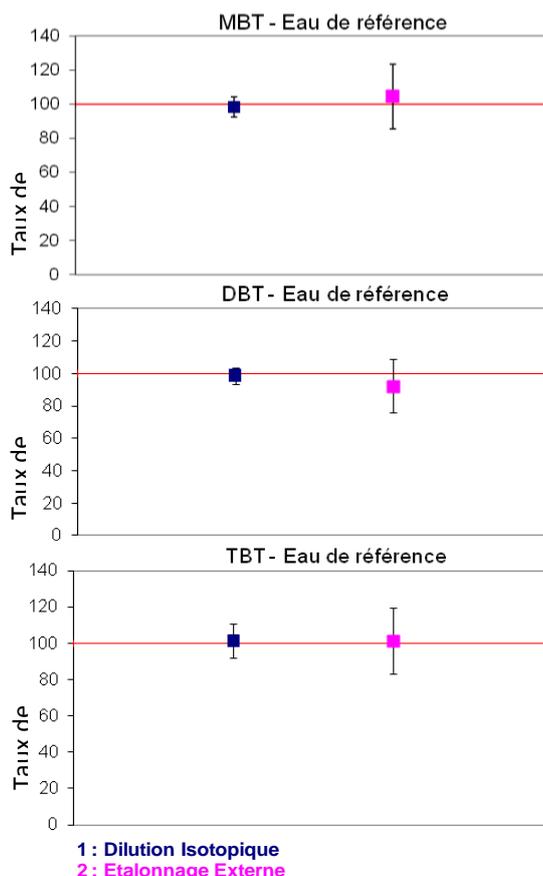


Figure 8 : Taux de recouvrement des mono-, di- et tri- butylétain cations dans l'eau de référence mesurés par dilution isotopique (DI) et par étalonnage externe.

7. ANALYSE DES AMPOULES COMMERCIALES DES SOLUTIONS ETALONS DE MONO-, DI- ET TRI-BUTYLETAIN

Les solutions étalons utilisées par l'INERIS lors de l'inter-comparaison pour préparer les matériaux d'essai et la solution de dopage pour le point de contrôle, achetées chez le même producteur, ont été analysées par le LNE dans le but de vérifier la concentration certifiée des composés. Il s'agit de trois solutions étalon (MX 236, MX 237, MX 238) contenant un mélange à des concentrations différentes des huit organoétains suivants: monobutylétain cation, dibutylétain cation, tributylétain cation, tétrabutylétain cation, monoocetylétain cation, dioctylétain cation, tricyclohexylétain cation, triphénylétain cation. Les solutions sont préparées dans le méthanol.

Cet étude se focalise sur le dosage des butylétains, car seulement les mono-, di- et tri- butylétain sont commercialement disponibles dans la forme enrichie en isotopie, permettant d'appliquer la méthode primaire par dilution isotopique. Les analyses ont été effectuées en utilisant en parallèle les deux méthodes d'étalonnage : la dilution isotopique et l'étalonnage externe avec étalons internes. La valeur certifiée en organocation des butylétains étudiés varie entre 100 et 3000 $\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{L}$ (Tableau 10).

Les résultats des analyses des trois ampoules par DI diffèrent sensiblement des valeurs certifiées attendues (Figure 9 et Tableau 10) :

- Pour le MBT, l'écart relatif entre la valeur mesurée et la valeur certifiée (Biais 1) est négatif et supérieure/égale à 40%.
- Pour le DBT, l'écart relatif entre la valeur mesurée et la valeur certifiée est négatif et de l'ordre de 15% pour les solutions plus concentrées et de plus de 40% pour la solution la plus diluée (MX 237).
- Pour le TBT, le biais est positif et varie entre 14% et 34%.

L'incertitude de mesure associée à la méthode par DI est $\leq 10\%$, alors que pour l'étalonnage externe elle varie entre 12% et 35% ($k=2$). L'étalonnage externe, de manière générale, surestime la valeur de la concentration, par rapport aux concentrations mesurées par dilution isotopique (Figure 9).

Nous avons constaté que l'écart relatif diminue en fonction du degré de substitution des molécules. Ce constat nous amène à avancer l'hypothèse que les concentrations certifiées des différents composés sont exprimées en concentration moléculaire plutôt qu'en organocation, comme indiqué sur le certificat. Ainsi, nous avons corrigé les valeurs du certificat en tenant compte de la masse du chlore (Tableau 10 – valeurs du certificat corrigées) et nous les avons comparées aux valeurs mesurées (Tableau 10 – *Biais 2*, E_{N2}). La correction apportée diminue drastiquement le biais des composés mono- et di-substitués : pour le MBT le biais se réduit à -10% et pour le DBT à -1.6% en moyenne. Néanmoins, une augmentation de 15% sur le biais du TBT a été observée.

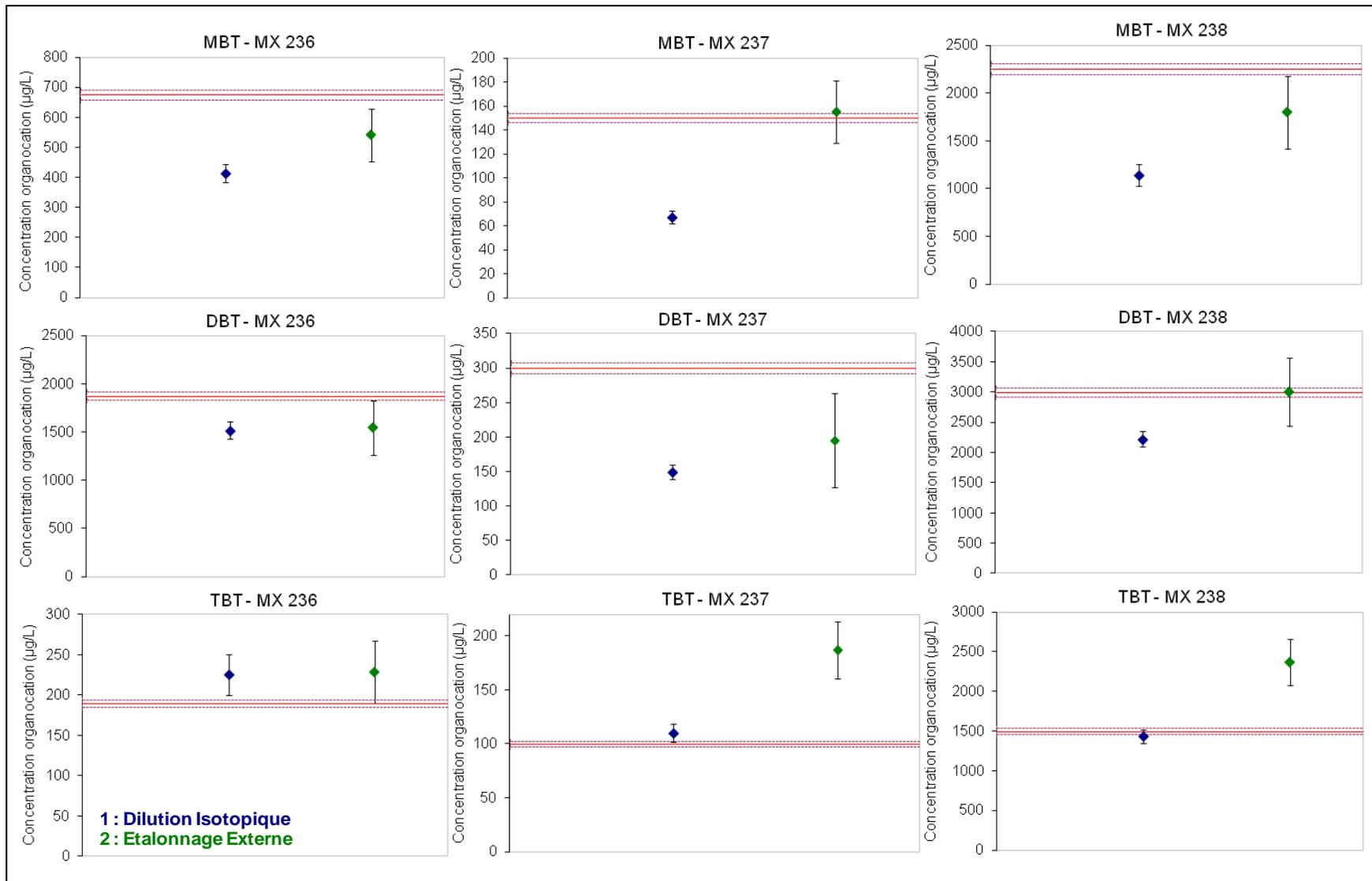


Figure 9 : Valeurs mesurées des mono-, di- et tri- butylétain cations dans les solutions étalons MX 236, MX 237 et MX 238 par dilution isotopique et par étalonnage externe avec étalons internes. Le trait rouge montre la valeur du certificat avec son incertitude associée.

		Valeurs du certificat		Valeurs du certificat corrigées		Valeurs mesurées par DI-GC-ICPMS					
		C ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{L}$)	U_C ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{L}$) $k=2$	C' ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{L}$)	$U_{C'}$ ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{L}$) $k=2$	μ ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{L}$)	U_μ ($\mu\text{g}_{\text{OTC}}/\text{L}$) $k=2$	Biais 1 (%)	Biais 2 (%)	E_{N1}	E_{N2}
C_{MBT}	MX 236	675	17	421	11	407.8	29	-39.6	-3.0	15.8	0.8
	MX 237	150	4	93	2	79.2	6	-47.2	-15.2	21.3	4.8
	MX 238	2250	56	1402	35	1198.6	118	-46.7	-14.5	16.1	3.3
C_{DBT}	MX 236	1875	47	1437	36	1560.0	85	-16.8	8.5	6.5	2.7
	MX 237	300	8	230	6	174.3	10	-41.9	-24.2	19.7	9.4
	MX 238	3000	75	2300	57	2548.4	134	-15.1	10.8	5.9	3.4
C_{TBT}	MX 236	190	5	169	4	229.9	25	21.0	35.8	3.1	4.8
	MX 237	100	3	89	2	133.5	9	33.5	49.8	7.6	10.1
	MX 238	1500	38	1337	33	1702.8	90	13.5	27.4	4.2	7.6

Tableau 10 : Valeurs mesurées des mono-, di- et tri- butylétain cations dans les solutions étalons MX 236, MX 237 et MX 238 comparées avec les valeurs certifiées. Les valeurs du certificat corrigées ont été obtenues en déduisant la masse du chlore, dans l'hypothèse que cela n'a pas été pris en compte dans le certificat original. C : concentration des différents composés ; μ : valeur moyenne des concentrations mesurées ; U : incertitude de mesure établie avec un facteur d'élargissement $k=2$; Biais 1 (%) : écart relatif entre la valeur mesurée et la valeur certifiée ; Biais 2 (%) : écart relatif entre la valeur mesurée et la valeur certifiée corrigée en tenant compte de la masse du chlore; E_{N1} : écart normalisé entre la valeur mesurée et la valeur certifiée; E_{N2} : écart normalisé entre la valeur mesurée et la valeur certifiée corrigée.

La tendance à la surestimation de la teneur de TBT, qui est significative avec ou sans correction des valeurs du certificat, peut être attribuée à une dégradation du tétra-butylétain (TTBT) présent dans le mélange. Les concentrations du tétra-butylétain dans les trois étalons ont été évaluées par étalonnage externe et comparées aux concentrations de TBT (Tableau 11). Le taux de recouvrement du TTBT est en moyenne de 70% et diminue avec la concentration du composé dans la solution étalon. Le taux de recouvrement du TBT est en moyenne de 155% lorsque la méthode par étalonnage externe est appliquée. Si on additionne les concentrations (en étain) du TBT et TTBT dans les différentes solutions étalons on remarque que le taux de recouvrement moyen est de 99%, ce qui confirme l'hypothèse d'une débutylation du TTBT initialement présent dans la solution étalon, qui se dégrade en TBT.

		<i>(µg/L) - étain</i>		<i>Taux de recouvrement (%)</i>	<i>Moyenne des taux (%)</i>
		Certificat	Et. ext.		
TBT	MX 236	78	94	120	155
	MX 237	41	76	187	
	MX 238	614	968	158	
TTBT	MX 236	256	195	76	70
	MX 237	68	35	51	
	MX 238	1026	834	81	
Somme TTBT-TBT	MX 236	334	289	86	99
	MX 237	109	112	102	
	MX 238	1640	1803	110	

Tableau 11 : Valeurs mesurées des tri- et tétra- butylétain cations dans les solutions étalons MX 236, MX 237 et MX 238 comparées avec les valeurs certifiées. La méthode par étalonnage externe a été appliquée, puisque la dilution isotopique ne peut pas être appliquée au TTBT. Cellules en gris : somme des concentrations du tri- et tétra- butylétain cation dans chaque solution étalon.

Pour vérifier la dégradation des espèces, nous avons représenté la répartition des quatre composés de la famille du groupement organique butyl- dans les solutions étalons (Figure 1). Les répartitions à gauche sont issues des concentrations certifiées, alors que les répartitions à droite ont été calculées sur la base des mesures effectuées par étalonnage externe. Compte tenu des incertitudes de mesure de la méthode par étalonnage externe, cette représentation n'est pas rigoureuse, néanmoins elle donne une idée de la différence de répartition des quatre composés. Dans les solutions étalon MX 237 et MX 238 la débutylation du TTBT en TBT est significative.

La stabilité des espèces présentes dans les solutions multi-étalon d'organoétains devrait être étudiée rigoureusement en tenant compte des possibles interconversions des espèces.

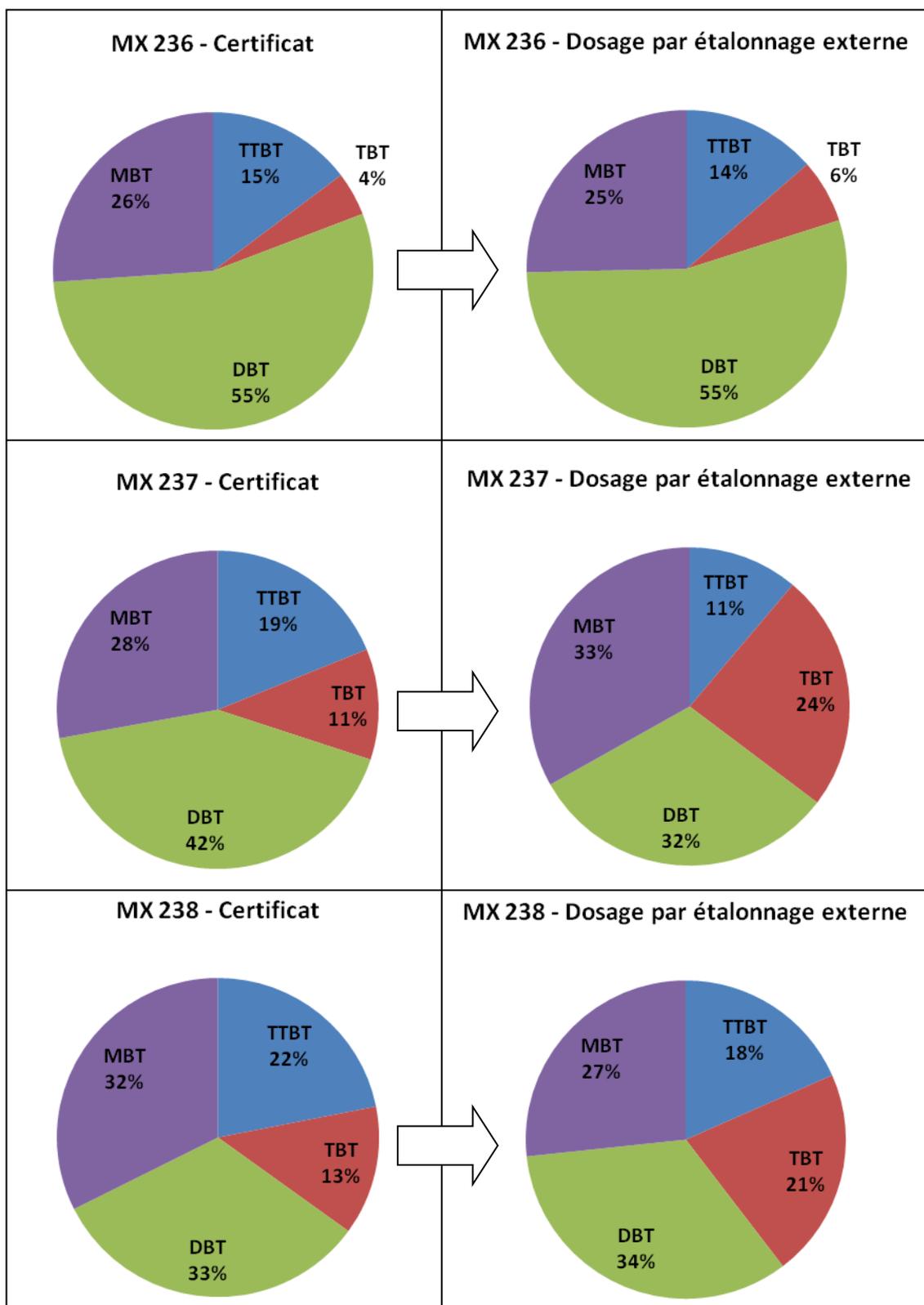


Figure 10 : Bilan en masse d'étain du mono-, di- tri- et tétra- butylétain dans les solutions étalons MX 236, MX 237 et MX 238. La répartition issue des valeurs certifiées (gauche) est comparée avec la répartition calculée par les mesures de concentration obtenues par étalonnage externe (droite).

8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES – PARTIE 2

La méthode analytique pour le dosage des tri-, di- et mono- butylétain cations dans des solutions étalons en utilisant la méthode primaire par dilution isotopique, ainsi que l'étalonnage externe avec étalons internes, a été validée. Les taux de recouvrement sont proches de 100% et les écarts normalisés sont inférieurs à 2, pour les trois composés et indépendamment de la méthode d'étalonnage utilisée. La méthode a été ensuite utilisée pour doser les solutions étalons commerciales de mono, di et tri-butylétain utilisées par l'INERIS lors de l'inter-comparaison N°DRC-12-126814-07575A. Les concentrations mesurées par DI de tri-, di- et mono- butylétain cation dans les trois ampoules diffèrent sensiblement des valeurs certifiées attendues.

Les différences en concentration peuvent être la conséquence de deux problématiques différentes :

- un problème d'expression des concentrations certifiées des différents composés, qui seraient exprimées en concentration moléculaire plutôt que en organocation, comme indiqué sur le certificat.
- un problème de stabilité des composés qui auraient tendance à se débutyler.

Cette étude a montré qu'une valeur de référence établie à l'aide d'une méthode indépendante et de très haute exactitude, comme celle obtenue par dilution isotopique, associée à la spectrométrie de masse ICP, peut permettre de détecter des problèmes sur les valeurs des solutions étalons dont les laboratoires d'analyse peuvent disposer.

Une perspective intéressante de ce travail serait d'étudier de manière quantitative et rigoureuse la stabilité de l'équilibre entre les espèces présentes dans les solutions multi-étalon d'organoétains disponibles sur le marché. Une collaboration étroite entre le LNE et les producteurs de solutions étalons pourrait être un moyen pour assurer la traçabilité des valeurs certifiées et fiabiliser ainsi les résultats obtenus par les laboratoires d'analyse qui s'appuient sur ce type de solutions. Il est envisagé de contacter les producteurs de solutions étalons afin de les sensibiliser sur les résultats obtenus dans cette étude en vue d'améliorer leurs certificats d'analyse.

9. BIBLIOGRAPHIE

NF ISO 13528 :2005 Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires

DIS 13528 : 2013 Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires

NF ISO 5725 -2 :1994 Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure. Partie 4 : méthodes de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure normalisée.

NF EN ISO/CEI 17043 : 2010 Évaluation de la conformité Exigences générales concernant les essais d'aptitude.

ISO/TS 20612:2007 Qualité de l'eau - Comparaisons interlaboratoires pour des essais de compétence des laboratoires de chimie analytique

Lardy-Fontan S., Guigues N., Lalere B. – Plan d'action 2013-2015 pour le déploiement du schéma de traçabilité métrologique appliqué à la surveillance des milieux aquatiques. Rapport AQUAREF 2012 – 28 pages.

P. Fisicaro, B. Lalere, J. Cabillic, S. Lardy-Fontan, F. Gantois, R. Champion, N. Guigues, G. Labarraque – Comparabilité et qualité des données : proposition d'une stratégie pour assurer la traçabilité métrologique des mesures et répondre aux exigences de la DCE par matériaux de référence certifiés (MRC) et essais inter laboratoires (EIL) – Rapport AQUAREF 2011 – 55 pages.

M. Désenfant, S. Amarouche Evaluation d'aptitude par comparaisons interlaboratoires. 13e Congrès de Métrologie (<http://www.lne.fr/publications/13e-congres-metrologie/actes/118-desenfant-evaluation-aptitude-comparaisonsinterlaboratoires.pdf>)

ANNEXE 1 : CONSIGNES POUR LES LABORATOIRES PARTICIPANTS AUX ESSAIS BIPEA PROGRAMME 37 ET 53 JUIN 2013

QA/QC

OBJECTIF

Ce matériau est une solution dont l'objectif est de vérifier l'étalonnage des instruments de mesure et ne doit, en aucun cas, être utilisée pour un autre objectif dans le cadre de du présent essai d'aptitude.

Composés ciblés

Les herbicides ciblés dans cette étude sont :

- **les triazines et certains de leurs métabolites:**

Déisopropylatrazine (DIA) SANDRE 1109

Dééthylatrazine (DEA) SANDRE 1108

Simazine SANDRE 1263

Atrazine SANDRE 1107

Terbutylazine SANDRE 1268

- **les phénylurées:**

Diuron SANDRE 1177

Isoproturon SANDRE 1208

Linuron SANDRE 1209

Matériaux fournis

1 ampoule contenant les 10 pesticides en solution dans environ 1,2 ml d'acétonitrile à une concentration comprise entre 0,075 mg/L et 0,150 mg/L.

A réception des différents matériaux, il est nécessaire de stocker le matériau à une température maximale de + 4 °C afin de préserver son intégrité.

Préparation échantillon.

La solution contenue dans l'ampoule scellée peut être :

- soit analysée directement en vérifiant que la nature du solvant (acétonitrile) ne perturbe pas l'analyse,
- soit évaporée puis reprise dans un solvant approprié à la mise en œuvre de la méthode instrumentale.

Les participants sont invités à appliquer les méthodes et les procédures qu'ils utilisent normalement dans leur laboratoire afin de déterminer la concentration massique des analytes dans le cadre de la vérification de l'étalonnage de leur instrument de mesure.

Avant usage, le flacon doit être équilibré à température ambiante avant ouverture et utilisation. La mise en œuvre de contrôles gravimétriques est encouragée. Si la volumétrie est l'approche choisie, les matériels doivent être vérifiés et étalonnés.

Résultats

Il est demandé au laboratoire de réaliser 3 mesures au cours de la série analytique des échantillons du présent essai d'aptitude.

Il est demandé à chaque participant de restituer pour chaque paramètre :

- les valeurs de chaque détermination
- incertitude instrumentale élargie ($k=2$).

	Atrazine	DEA	DIA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
Détermination 1 (mg/L)								
Détermination 2 (mg/L)								
Détermination 3 (mg/L)								
U instrumentale élargie ($k=2$)								

Contact :

Pour tous renseignements, questions complémentaires, vous pouvez contacter :

- Béatrice LALERE : beatrice.lalere@lne.fr tél 01 40 43 38 10
- Sophie LARDY-FONTAN : sophie.lardy-fontan@lne.fr tél 01 40 43 38 07

ANNEXE 2 : QUESTIONNAIRE A DESTINATION DES LABORATOIRES RENSEIGNEMENTS COMPLEMENTAIRES SUR VOS PRATIQUES HABITUELLES

BIPEA 2013

1-GENERAL

1-1 *Le laboratoire est-il :*

		Atrazine	DEA	DIA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
Accrédité									
Agréé	Ministère santé								
	MEDDE								

2 ETALONS ¹

2-1 *REFERENCE DES ETALONS DES COMPOSES CIBLES*

	Atrazine	DEA	DIA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
Référence								
Fournisseur :								
Lot :								
Pureté								

2-2 *REFERENCE DES ETALONS INTERNES (MARQUES OU NON MARQUES)*

	Atrazine	DEA	DIA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
Etalon								
Référence								
Fournisseur :								
Lot :								
Pureté								

2-3 *AUTRES TRACEURS (INJECTION, RENDEMENTS,...)*

	Atrazine	DEA	DIA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
Etalon								
Référence								
Fournisseur :								
Lot :								
Pureté								

2-4 *COMMENT SONT PREPAREES LES SOLUTIONS ETALONS*

- au laboratoire par gravimétrie : oui/non

¹ La problématique de la pureté et de la traçabilité métrologique des étalons a été mise en évidence par de nombreux travaux. L'objectif de ces questions est d'évaluer leur éventuelle contribution aux biais observés lors de cet essai.

Injection directe (système en ligne, etc.)	MS								
	MS/MS								
	MSHR								

3-3 Quelle méthode de quantification mettez vous en œuvre

	Atrazine	DEA	DIA	Simazine	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
Étalonnage externe								
Étalonnage interne								
Dilution Isotopique								
Ajouts dosés								
autres								

3-4 Comment déterminez-vous votre LOQ instrumentale :

- Point bas de la droite d'étalonnage :
- Rapport signal sur bruit
- Moyenne blanc + 10 *écart-type blanc
- Autres :

3-5 Quelle est votre LOQ instrumentale :

	Atrazine	DEA	DIA	Simazine	Terbutryne	Terbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
mg/L									

3-6 Quels sources prenez vous en compte dans l'estimation de votre incertitude analytique instrumentale

- Préparation des solutions étalons : oui/non
- Incertitude du modèle d'étalonnage
- Fidélité : oui/non
- Justesse : oui/non
 - Si oui comment l'évaluez vous :
 - Matériau de référence certifié oui/non
 - Etalons de références différentes oui/non
 - Différents lots d'étalons d'une même référence
- Autres :

4 TRAÇABILITE

4-1 La notion de traçabilité métrologique est-elle pour vous suffisamment explicites oui/non

4-2 Les informations contenues sur les certificats d'analyse sont-elles pour vous suffisamment explicites oui/non

4-3 Comment vérifiez-vous l'étalonnage de votre instrument de mesure

4-4 A quelle fréquence vérifiez vous l'étalonnage de votre instrument de mesure ...

ANNEXE 3 : CONSIGNES POUR LES LABORATOIRES PARTICIPANTS L'ESSAI INERIS NOVEMBRE 2013

QA/QC

Ce matériau est une solution dont l'objectif est de vérifier l'étalonnage des instruments de mesure et ne doit, en aucun cas, être utilisée pour un autre objectif dans le cadre de la présente comparaison.

Composés ciblés

Les herbicides ciblés dans cette étude sont :

les triazines

Simazine	SANDRE 1263
Atrazine	SANDRE 1107
Terbutryne	SANDRE 1269

Matériaux fournis

1 ampoule contenant les 10 pesticides en solution dans environ 1,2 ml d'acétonitrile à une concentration comprise entre 0,075 mg/L et 0,150 mg/L.

A réception des différents matériaux, il est nécessaire de stocker le matériau à une température maximale de + 4 °C afin de préserver son intégrité.

Préparation échantillon.

La solution contenue dans l'ampoule scellée peut être :

- soit analysée directement en vérifiant que la nature du solvant (acétonitrile) ne perturbe pas l'analyse,
- soit évaporée puis reprise dans un solvant approprié à la mise en œuvre de la méthode instrumentale.

Les participants sont invités à appliquer les méthodes et les procédures qu'ils utilisent normalement dans leur laboratoire afin de déterminer la concentration massique des analytes dans le cadre de la vérification de l'étalonnage de leur instrument de mesure.

Avant usage, le flacon doit être équilibré à température ambiante avant ouverture et utilisation. La mise en œuvre de contrôles gravimétriques est encouragée. Si la volumétrie est l'approche choisie, les matériels doivent être vérifiés et étalonnés.

Résultats

Il est demandé au laboratoire de réaliser 3 mesures au cours de la série analytique des échantillons du présent essai d'aptitude.

Il est demandé à chaque participant de restituer pour chaque paramètre :

- les valeurs de chaque détermination
- incertitude instrumentale élargie (k=2).

	Atrazine	Simazine	Terbutryne
Détermination 1 (mg/L)			
Détermination 2 (mg/L)			
Détermination 3 (mg/L)			
U instrumentale élargie (k=2)			

Contact :

Pour tous renseignements, questions complémentaires, vous pouvez contacter :

- Béatrice LALERE : beatrice.lalere@lne.fr tél 01 40 43 38 10

- Sophie LARDY-FONTAN : sophie.lardy-fontan@ine.fr tél 01 40 43 38 07

ANNEXE 4 : PROCESSUS D'ATTRIBUTION DES VALEURS DE REFERENCE DE LA SOLUTION DE REFERENCE

Les valeurs de référence de la solution de référence ont déterminées en suivant la méthodologie exposée ci dessous.

Les études suivantes ont été réalisées:

- ✓ **Etude d'homogénéité** : deux séries de dix ampoules (n=20)
- ✓ **Etude la stabilité** : suivi mensuel au cours de la première année.
- ✓ **Assignation de la valeur de référence** : La valeur assignée a été établie au travers une comparaison inter laboratoires dits experts. A partir des résultats de l'ensemble des laboratoires, l'exploitation statistique a été réalisée en s'appuyant sur les normes d'exploitation des essais inter laboratoires NF ISO 5725-2[6] et NF ISO 5725-5[7]. La première phase du travail a été de détecter les valeurs aberrantes à partir de tests statistiques d'homogénéité (Cochran et Grubbs). L'exclusion de certaines données «à dire d'expert» s'est appuyée sur l'adéquation des conclusions statistiques et techniques. La deuxième phase, à partir des résultats retenus, a été de quantifier les paramètres résumant au mieux le MR, la moyenne et l'écart-type de reproductibilité. Ainsi, la valeur assignée au MR(C) est la moyenne des résultats des laboratoires et l'incertitude-type est donnée par l'écart-type de reproductibilité. Cette incertitude correspond à l'incertitude sur le résultat d'une analyse de ce MRC réalisée par un laboratoire travaillant dans les mêmes conditions qu'un des laboratoires du circuit.

Dans le cadre de la campagne 2013, l'homogénéité (n=10) et la stabilité du matériau de référence ont été revérifiées. Aucune inhomogénéité, ni instabilité du matériau n'a été mise en évidence.

ANNEXE 5 : DESCRIPTION DES TRAITEMENTS STATISTIQUES **SUITE AUX RESULTATS DES ESSAIS D'APTITUDE**

Au cours de cet exercice, un travail méthodologique a été mis en œuvre afin d'exposer et anticiper les futures évolutions normatives de la norme ISO 13528. Ces travaux ont porté sur :

- différentes méthodes d'attribution de la valeur assignée de l'essai d'aptitude
- différentes statistiques de performances de l'essai d'aptitude.

Pour des informations plus détaillées, le lecteur est invité à se référer aux référentiels suivants :

- ISO 5725-2 : 1994 Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure. Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.
- NF ISO 13528 : 2005. « Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons inter laboratoires ».
- ISO/TS 20612 : 2007 «Qualité de l'eau - Comparaisons inter laboratoires pour des essais de compétence des laboratoires de chimie analytique ».

Les principes et détails des méthodes/outils mis en œuvre dans le présent travail sont brièvement présentés ci dessous.

DETERMINATION DE LA VALEUR ASSIGNEE

La valeur assignée à un essai d'aptitude peut être soit indépendante de l'essai, soit établie à partir des résultats des laboratoires participants (valeur consensuelle).

Dans le présent travail, les évaluations ont été conduites en considérant la valeur assignée comme :

- la valeur de référence du MR indépendante des résultats des participants (X_{ref}),
- une valeur estimée à partir des résultats des participants (valeur consensuelle): moyenne, médiane, moyenne Hampel, moyenne robuste algorithme A.

▪ **Calcul de la moyenne**

La moyenne arithmétique est la moyenne « ordinaire », c'est-à-dire la somme des valeurs numériques (de la liste) divisée par le nombre de ces valeurs numériques.

▪ **Calcul de la médiane**

La médiane est la valeur qui sépare un ensemble de nombres tel que 50% des valeurs soient supérieures et 50% soient inférieures à cette médiane.

▪ **Analyse robuste algorithm A**

Cet algorithme donne des valeurs robustes de la moyenne et de l'écart-type des données auxquelles il s'applique.

x^* = médiane de x_i ($i = 1, 2, \dots, p$)

s^* = 1,483 médiane de $|x_i - x^*|$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

avec

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Et

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \delta, & \text{si } x_i < x^* - \delta \\ x^* + \delta, & \text{si } x_i > x^* + \delta \\ x_i, & \text{sinon} \end{cases}$$

et

$$\delta = 1,5s^*$$

▪ **Méthode d'évaluation robuste « Q method » et « Hampel estimator ».**

Dans les comparaisons interlaboratoires, pour déterminer l'aptitude des participants, des méthodes d'évaluation robustes doivent être utilisées pour déterminer la moyenne μ et l'écart type de reproductibilité s_R . Les méthodes d'évaluation «Q-method» et «Hampel estimator» ont des propriétés très favorables au regard des critères suivants : point de rupture élevé et efficacité à la fois pour des distributions normales et des distributions présentant une asymétrie positive.

La «Q-method» est une méthode robuste de détermination de l'écart type de reproductibilité alors que le «Hampel estimator» est utilisé pour estimer la moyenne. La «Q-method» peut également être employée indépendamment si par exemple la valeur assignée est la valeur de référence spécifiée. Le principe des calculs est détaillé dans la norme ISO/TS 20612. Dans le cadre de la révision de la norme ISO 13528, cette méthode d'évaluation robuste, sur proposition du DIN, a été proposée en complément à l'algorithme A.

STATISTIQUES DE PERFORMANCE

La figure ci-dessous présente une vision synthétique des différents scores de performance reconnus (ISO 13528) comme pouvant être mis en œuvre pour l'évaluation de l'aptitude d'un laboratoire au travers d'une CIL. La figure met également en avant leurs conditions de mises en œuvre.

Stat Perf.	x	u _x	X		u _x	σ̂
			En dehors	Issue		
D	✓		☺	☺		
D%	✓		☺	☺		
Rang	✓					
z-score	✓		☺	☺		✓
E _n	✓	✓	☺		✓	
z'-score	✓		☺		✓	✓
zeta-score	✓	✓	☺	☹	✓	
Ez-score	✓	✓*	☺		✓	✓*

* Signifiant l'un ou l'autre

Figure : Principales statistiques de performances pouvant être mises en œuvre pour l'évaluation de l'aptitude selon la norme ISO 13528.

Le z score et le nombre E_n sont les deux scores de performance les plus couramment rencontrés. Une description plus précise de certains de ces scores est présentée dans la suite de ce paragraphe.

➤ Scores z :

- A partir des données de l'essai

$$z = (x - X) / \hat{\sigma}$$

où

σ̂ est l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude tel que σ̂ est égal à s*

x Résultat du mesurage

X Valeur assignée pour l'évaluation de l'aptitude

Interprétation : lorsqu'un participant fournit un résultat donnant lieu à un score z supérieur à 3,0 ou inférieur à - 3,0, le résultat doit être considéré comme donnant un «signal d'action». De même, un score z supérieur à 2,0 et inférieur à - 2,0 doit être considéré comme donnant un «signal d'avertissement». La présence d'un seul «signal d'action» ou de plusieurs «signaux d'avertissement» dans deux cycles successifs doit être considérée comme la preuve d'une anomalie nécessitant des recherches.

- Méthode par perception

$$z = \frac{x - X}{\frac{VT}{2}}$$

Où

x Résultat du mesurage

X Valeur assignée pour l'évaluation de l'aptitude

VT = Valeur de Tolérance avec $VT=2*SDPA$ (SDPA = écart type d'aptitude)

L'évaluation de l'aptitude s'effectue au travers de l'attribution d'un score d'aptitude à partir de la valeur assignée à l'essai et de la moitié de la valeur de tolérance. La valeur de tolérance correspond à deux fois l'écart type d'aptitude ($VT = 2*SDPA$). Il existe plusieurs possibilités pour déterminer le SDPA. Dans le présent exercice, et sur la base d'échanges avec BIPEA, cette valeur a été fixée, avant l'essai, comme étant égale à 20%.

➤ Score Zeta :

$$\zeta = (x - X) / \sqrt{u_x^2 + u_X^2}$$

x Résultat du mesurage

X Valeur assignée

u_x est l'incertitude type du résultat x du laboratoire, estimée par le laboratoire lui-même,

u_X l'incertitude type de la valeur assignée X.

L'évaluation du score Zeta s'effectue de la même manière que le score Z. Le score Zeta est influencé par l'incertitude de mesure du laboratoire. Par conséquent le score Zeta n'est pas l'estimateur de performance le plus pertinent pour évaluer l'aptitude. Le score Zeta est approprié pour vérifier la plausibilité de l'incertitude estimée par le laboratoire au regard de son écart à la valeur assignée. Si le résultat du score Z est compris dans les limites de tolérance ($|z| < 2$) et que le résultat du score Zeta est à l'extérieur ($|\xi| > 2$), alors cela signifie que l'incertitude de mesure du laboratoire est sous-estimée. Si le z-score est en dehors des limites de tolérance ($|z| > 2$) et que la valeur absolue du score Zeta est inférieure à deux ($|\xi| < 2$), alors cela signifie que les exigences de l'essai d'aptitude étaient plus fortes par rapport à l'incertitude de mesure indiquée par le laboratoire.

➤ Nombre En Ecart normalisé :

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

x Résultat du mesurage

X Valeur assignée

U_{ref} est l'incertitude élargie de X;

U_{lab} est l'incertitude élargie du résultat x d'un participant.

Cette formule est adaptée quand X est déterminée indépendamment des résultats x de la CIL.

Contrairement aux valeurs critiques 2,0 et 3,0 utilisées avec les scores Z, il est courant d'utiliser une valeur critique de 1,0 avec les nombres En, parce que les nombres En sont calculés à partir d'incertitudes élargies au dénominateur au lieu d'écart-types.

Une valeur de $|En| < 1$ fournit une preuve objective que l'estimation de l'incertitude est cohérente avec le résultat x annoncé.

**ANNEXE 6 : RESULTATS DES TESTS STATISTIQUES COCHRAN
ET GRUBBS SELON LA NORME ISO 5725-2**

Table des données								
concentration mg/l	Atrazine	DIA	DEA	Simazine	Ferbutylazine	Diuron	Isoproturon	Linuron
LAB 1	0.083	0.069	0.08	0.099	0.103	0.078	0.105	0.117
	0.09	0.061	0.075	0.113	0.108	0.09	0.111	0.114
	0.09	0.053	0.073	0.111	0.106	0.08	0.116	0.111
LAB 2	0.116	0.103	0.11	0.142	0.102	0.099	0.113	0.099
	0.129	0.106	0.127	0.159	0.104	0.105	0.119	0.1
	0.116	0.104	0.111	0.145	0.099	0.108	0.112	0.093
LAB 7	0.1	0.076	0.091	0.103	0.084	0.095	0.14	0.121
	0.098	0.074	0.091	0.103	0.083	0.094	0.139	0.116
	0.099	0.07	0.092	0.11	0.082	0.094	0.134	0.117
LAB 4	0.104	0.095	0.093	0.123	0.099	0.1	0.124	0.116
	0.104	0.096	0.094	0.122	0.099	0.098	0.126	0.113
	0.103	0.098	0.094	0.123	0.098	0.101	0.126	0.113
LAB 5	0.1	0.083	0.081	0.111	0.1	0.089	0.116	0.087
	0.114	0.08	0.08	0.118	0.096	0.089	0.1175	0.0845
	0.099	0.081	0.084	0.108	0.103	0.079	0.102	0.06
LAB 6	0.102	0.105	0.093	0.133	0.091	0.087	0.107	0.065
	0.101	0.093	0.09	0.127	0.09	0.085	0.112	0.084
	0.1	0.092	0.087	0.128	0.092	0.088	0.115	0.094
LAB 3	0.083	0.081	0.08	0.107	0.091	0.093	0.112	0.101
	0.084	0.078	0.074	0.1	0.086	0.095	0.104	0.096
	0.079	0.079	0.076	0.102	0.09	0.098	0.107	0.1
LAB 8	0.086	0.082	0.093	0.104	0.088	0.079	0.121	0.09
	0.087	0.075	0.094	0.098	0.091	0.083	0.119	0.097
	0.083	0.075	0.092	0.103	0.091	0.091	0.12	0.098
LAB 9	0.092	0.095	0.102	0.103	0.099	0.095	0.108	0.099
	0.094	0.093	0.099	0.102	0.1	0.098	0.107	0.1
	0.094	0.101	0.105	0.107	0.096	0.097	0.104	0.102
LAB 10	0.111	0.084	0.082	0.111	0.091**	0.085	0.121	0.106
	0.115	0.088	0.102	0.134	0.109**	0.104	0.129	0.121
	0.12	0.093	0.098	0.139	0.111**	0.107	0.13	0.124
LAB 11	0.107	0.104	0.09	0.111	0.096	0.096	0.128	0.087
	0.113	0.112	0.094	0.126	0.099	0.1	0.135	0.084
	0.119	0.118	0.101	0.128	0.106	0.108	0.143	0.096

Elimination par test homogénéité des variances COCHRAN
Suspect par test homogénéité des variances COCHRAN