

# CERTIFICATION D'UN MATERIAU DE REFERENCE D'HERBICIDES DANS LES EAUX PAR ESSAI INTER LABORATOIRES

## CERTIFICATION OF A REFERENCE MATERIAL FOR HERBICIDES IN WATER BY THE WAY OF INTER LABORATORIES COMPARISON

**B. LALERE<sup>a</sup>, V. LE DIOURON<sup>a</sup>, M. DESENFANT<sup>a</sup>, K. EL MRABET<sup>a,b</sup>, V. PICHON<sup>b</sup>, J. VIAL<sup>b</sup>, G.HERVOUET<sup>a</sup>**

**a Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE), 1 rue Gaston Boissier, 75724 Paris cedex 15, France**

**b Laboratoire Environnement et Chimie Analytique (LECA) UMR-CNRS 7121, Ecole Supérieure de Physiques et Chimie Industrielles, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France**

### Résumé

Les matériaux de référence certifiés (MRC) font partie des outils de choix permettant d'assurer la traçabilité et la validation des méthodes analytiques. Même si leur nombre peut paraître élevé i.e. 20 000, ils ne couvrent qu'une faible part des besoins analytiques pour le contrôle environnemental. Jusqu'à présent, il n'en existait pas pour l'analyse des pesticides dans les eaux.

Après une étude de faisabilité intra laboratoire et une évaluation du comportement de ce matériau au cours d'un essai inter laboratoire, le LNE a produit puis certifié un MRC pour l'analyse des triazines et phénylurées dans les eaux.

### Abstract

The certified reference materials (CRMs) are among the most appropriate tools for the traceability and validation of analytical methods. Although their number seems to be high i.e. 20 000, they only cover a small part of the analytical needs for the environmental monitoring. Until now, none were available for analysing pesticides in waters.

After an intralaboratory feasibility study and an evaluation of the behaviour of this material during an interlaboratory testing, the LNE has produced and certified a CRM for the triazines and phenylureas analysis in water samples.

### Introduction

En application de la directive-cadre européenne sur l'eau (DCE), le ministère de l'écologie a édité la circulaire DCE 2006/16 relative à la constitution et à la mise en œuvre du programme de surveillance pour les différentes catégories d'eau. De ce fait, la qualité des cours d'eau et des nappes souterraines est régulièrement contrôlée. La teneur en pesticides, micropolluants organiques considérés comme prioritaires par l'Union Européenne, est particulièrement vérifiée.

Afin de réaliser cette surveillance, de nombreuses mesures sont réalisées quotidiennement par différents laboratoires. Il est important de pouvoir comparer les résultats entre

eux. Cet objectif ne peut être atteint qu'en assurant la traçabilité de ces analyses via différents outils comme les matériaux de référence certifiés (MRC), le raccordement à des étalons nationaux via des chaînes ininterrompues de comparaison et la participation à des essais inter laboratoires. Les MRC présentent l'avantage de pouvoir en plus évaluer la justesse au cours de la validation des méthodes analytiques mises en œuvre. Ils peuvent être de deux types : ceux destinés à étalonner les systèmes de mesure et ceux à « matrice » qui vont permettre de prendre en compte toutes les étapes depuis la préparation de l'échantillon.

Jusqu'à présent, il n'en existait pas pour l'analyse des pesticides dans les eaux. C'est pourquoi le LNE en partenariat avec le LECA a décidé d'en développer un. Ce projet a démarré il y a quatre ans par l'étude de la faisabilité d'un tel matériau. Puis le comportement des produits développés a été évalué au cours d'un essai inter laboratoires.

Un lot de MRC a été produit en mars 2006 puis certifié en juin 2006 pour l'analyse des triazines et phénylurées dans les eaux de consommation.

### Etudes précédentes : Faisabilité et comportement du MR

Les composés suivants, appartenant à deux familles de pesticides, ont été sélectionnés :

- ∅ les triazines : désopropylatrazine (DIA), dééthylatrazine (DEA), simazine, atrazine, terbutylazine et terbutryne.
- ∅ les phénylurées : chlortoluron, diuron, isoproturon et linuron.

Réalisé en 2002, ce choix, sauf pour la terbutylazine et la DIA, repose sur la fréquence de détection de ces triazines et phénylurées dans les eaux [1]. De plus, ils sont répertoriés dans la liste des cinquante pesticides vendus dans des quantités supérieures à 500 tonnes par an en Europe. La terbutylazine, suite à l'interdiction de l'emploi de l'atrazine, entre dans le mélange utilisé pour son remplacement sur les cultures de maïs et a donc été ajouté. Malgré son interdiction d'emploi, l'atrazine reste toujours détectée dans les eaux ; de ce fait, deux de ses métabolites, la DEA et la DIA ont été inclus dans cette étude.

## Etude de faisabilité

Afin de réaliser un kit le plus complet possible, deux types de matériaux de référence (MR) ont été retenus :

- Ø des ampoules scellées : les pesticides ciblés sont stockés :
  - À en solution dans l'acétonitrile,
  - À à sec après évaporation du solvant ayant permis leur préparation.
- Ø des cartouches d'extraction : un échantillon d'eau dopée par les composés d'intérêt est percolé sur le support afin d'y retenir ceux-ci avec d'autres constituants de l'échantillon. Deux supports polymériques ont été évalués : un copolymère de divinylbenzène fonctionnalisé par des groupements de N-vinylpyrrolidone (Oasis HLB, Waters) et un copolymère de polystyrène divinylbenzène (ENVI Chrom P, Supelco). Les laboratoires d'analyse devront donc réaliser l'élution des composés.

Ces matériaux ont été préparés à deux niveaux de concentration, ciblés par rapport à la réglementation ( 0,15 µg/l pour une eau potable et 0,50 µg/l dans une eau de surface) puis ils ont été stockés sous différentes conditions de température : Tambiente, T=0,5°C et T=-18°C pendant un an. Tous les mois, l'évolution de la concentration des composés a été étudiée par l'analyse du contenu des ampoules et des cartouches.

La présentation détaillée des résultats pour chaque composé, chaque type de matériau et chaque condition de stockage a fait l'objet d'une publication [2]. Entre le début et la fin de l'étude, l'évolution a été quantifiée en pourcentage de quantité retrouvée par rapport à celle initialement présente (taux de récupération). Pour résumer, les composés ont été classés selon trois familles de comportement :

- Ø famille non exploitables (figure 1) : soit les composés ont été totalement dégradés ou leurs taux de récupération au bout des neuf mois d'étude sont inférieurs à 10% ,
- Ø famille à tendance (figure 2) : la concentration des composés évolue dans le temps ;
- Ø famille sans tendance (figure 3) : la concentration des pesticides n'évolue pas significativement dans le temps.

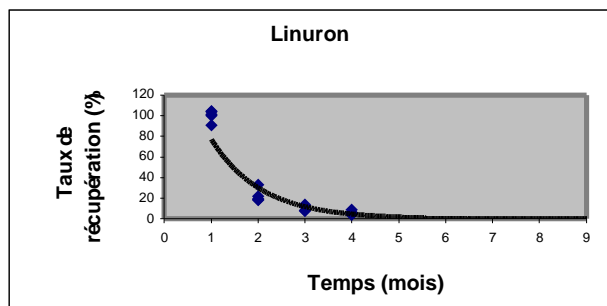


Figure 1 : Exemple « famille non exploitable » : Linuron stocké en ampoule après évaporation à sec et conservation à température ambiante

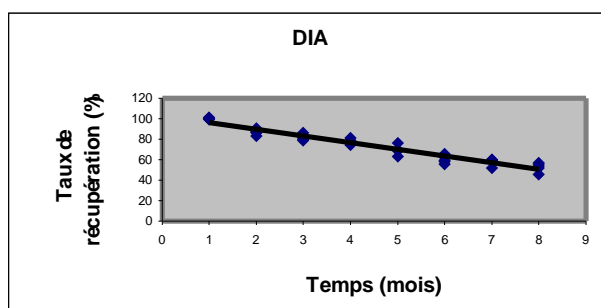


Figure 2 : Exemple « famille à tendance » DIA stockée en ampoule après évaporation à sec et conservation à température ambiante

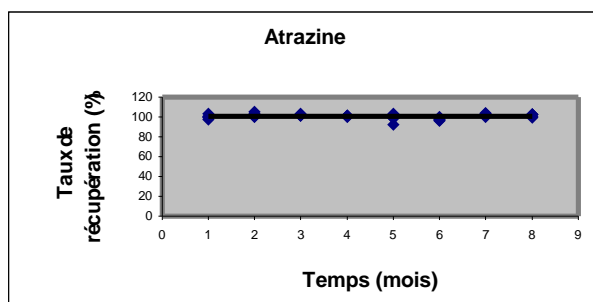


Figure 3 : Exemple « famille sans tendance » Atrazine stockée en ampoule après évaporation à sec et conservation à T=-18°C

L'ensemble des résultats a montré que les composés sont stables lorsqu'ils sont en solution dans l'acétonitrile dès la température ambiante, alors qu'il est nécessaire de les stocker à -20°C lorsqu'ils sont à sec dans une ampoule. Lorsqu'ils sont fixés sur les cartouches, la température de stockage doit être inférieure à 0,5 °C. Les comportements observés sont identiques quelque soit le niveau de concentration.

Le MR retenu a donc été un kit comprenant :

- Ø des ampoules contenant les pesticides en solution dans l'acétonitrile,
- Ø des cartouches (Oasis HLB, Waters) traitée par percolation d'une eau potable contenant les pesticides sélectionnés.

Par précaution, ils seront stockés à -20°C.

## Comportement du MR lors d'un circuit inter laboratoires

Afin de tester les conditions d'utilisation du MR (conditions d'envoi, réception et analyse avec différentes méthodes), un essai inter laboratoires, impliquant une quinzaine de participants, a été organisé [3].

Les coefficients de variation des deux composants du matériau testé varient entre 14 et 30 % selon les composés, ce qui pour un circuit impliquant des laboratoires utilisant des méthodes différentes est très satisfaisant en comparaison à d'autres campagnes [4,5].

Au vu de l'ensemble des résultats (faisabilité et essai inter laboratoires), une campagne de certification a alors été réalisée.

## Production et certification du matériau

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

- Ø 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);
- Ø trois cartouches de préconcentration 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  $\mu\text{g/l}$  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.

### Préparation des matériaux

La préparation des matériaux a nécessité la réalisation de solutions multi composés par dilutions successives après mise en solution des composés purs.

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 d'acétonitrile, 3 ml de méthanol, 3 ml d'eau puis 250 ml d'eau dopée sont percolés. Des étapes de rinçage à l'eau et de séchage sous flux d'azote sont ensuite réalisées avant de les stocker dans des conditions particulières (à l'abri de la lumière et à une température inférieure à  $-15^{\circ}\text{C}$ ). Toutes ces étapes ont été réalisées avec le robot ASPEC IV (GILSON).

Il a été vérifié au préalable que le scellement des ampoules n'altérerait pas la solution mise à l'intérieur et que la fiabilité du robot était suffisante pour garantir une bonne homogénéité des cartouches.

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

Quatre cent cinquante ampoules scellées et six cents cartouches ont été produites.

### Homogénéité

L'homogénéité a été vérifiée sur deux séries de dix ampoules et dix cartouches (Tableau 1).

Tableau 1 : Homogénéité des ampoules et cartouches

### Stabilité

Tout au long de la durée de vie du matériau, des analyses sont réalisées chaque mois. Jusqu'à présent et conformément à l'étude de faisabilité il n'a pas été mis en évidence d'évolution significative des concentrations comme le montrent à titre d'exemple les figures 4 et 5.

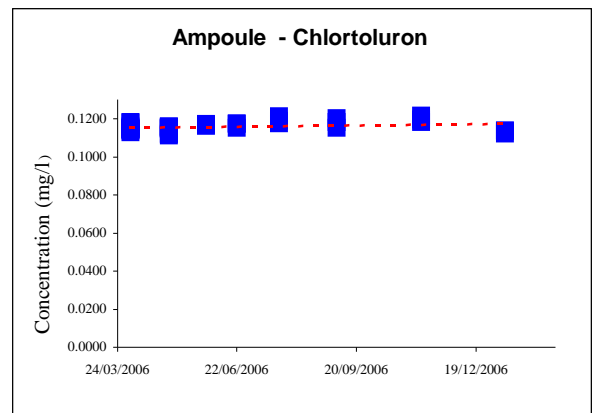


Figure 4 : Stabilité du chlortoluron en solution dans l'ampoule

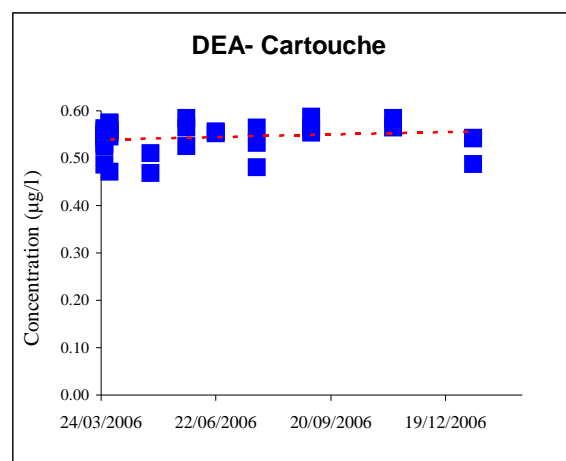


Figure 5 : Stabilité de la DEA sur cartouche

### Essai inter laboratoires

16 laboratoires mettant en œuvre des techniques différentes ont participé à cet essai (Tableau 2).

Les échantillons (3 ampoules et 3 cartouches) ont été envoyés le 4 avril 2006 et la totalité des résultats reçus le 20 mai 2006.

Laboratoire	Techniques analytiques
Bouisson Bertrand Laboratoires	CPL – SM <sup>2</sup> (67 % des participants)
MMA/APO	
BRGM ORLEANS	
CTCPA	
Département de l'Économie et de la Santé (DES)	
Service de Protection de la Consommation (SPCo) - Genève	CPL – UV (28 % des participants)
IANESCO	
Institut Départemental d'Analyse et de Conseil	
Pôle Organique de l'INERIS	
ISSEP (Institut de Scientifique de Service Public) - Belgique	
LECA / ESPCI	CPG – TSD (5 % des participants)
LDA 22	
Laboratoire Départemental D'Analyses de la Drôme	
Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE)	
Micropolluants Technologie	
Nestlé Waters MT	CPG – TSD (5 % des participants)
Laboratoire chimie - PTC Waters	
Pôle Analytique des Eaux /LABO/CEE Plouzané	
SGS Multilab – Laboratoire de l'Essonne	

CPG : chromatographie en phase gazeuse,

CPL : chromatographie en phase liquide,

SM<sup>2</sup> : spectrométrie de masse en tandem,

TSD : détecteur thermoionique,

UV : absorption UV.

Tableau 2 : laboratoires ayant participé à l'essai de certification et les techniques mises en oeuvre

## Résultats

Les résultats bruts pour les cartouches et ampoules sont regroupés respectivement dans les tableaux 3 et 4.

Labo	Atrazine	DEA	DIA	Simazine	Terbutryne	Terbutylazine	Chlortoluron	Diuron	Isoproturon	Linuron
A	0.093	0.092	0.079	0.093	0.106	0.094	0.118	0.104	0.114	0.118
A	0.100	0.092	0.079	0.103	0.116	0.100	0.121	0.100	0.123	0.123
A	0.095	0.083	0.084	0.096	0.109	0.099	0.128	0.097	0.120	0.107
B	0.108	0.099	0.100	0.133	0.112	0.097	0.102	0.095	0.109	0.105
B	0.110	0.101	0.102	0.137	0.116	0.102	0.109	0.098	0.111	0.110
B	0.110	0.101	0.100	0.136	0.116	0.102	0.106	0.097	0.110	0.110
C	0.076	0.054	0.076	0.100	0.096	0.042	0.105	0.114	0.107	0.057
C	0.088	0.068	0.084	0.101	0.096	0.056	0.111	0.112	0.117	0.075
C	0.096	0.077	0.087	0.103	0.107	0.068	0.112	0.111	0.119	0.084
D	0.093	0.094	0.079	0.105	0.121	0.089	0.095	0.096	0.132	0.106
D	0.095	0.103	0.079	0.105	0.123	0.095	0.111	0.096	0.106	0.106
D	0.102	0.096	0.097	0.122	0.091	0.098	0.109	0.097	0.114	0.095
E	0.111	0.097	0.094	0.130	0.128	0.105	0.107	0.100	0.121	0.111
E	0.111	0.101	0.100	0.120	0.130	0.109	0.111	0.101	0.126	0.131
E	0.107	0.093	0.095	0.126	0.125	0.106	0.109	0.096	0.117	0.119
F	0.094	0.082	0.093	0.100	0.093	0.085	0.115	0.117	0.145	0.123
F	0.096	0.082	0.100	0.100	0.098	0.086	0.132	0.123	0.155	0.124
G	0.102	0.097	0.096	0.116	0.134	0.105	0.119	0.110	0.130	0.119
G	0.100	0.094	0.091	0.111	0.130	0.101	0.114	0.108	0.126	0.116
G	0.104	0.099	0.097	0.117	0.136	0.108	0.121	0.111	0.132	0.120
H	0.110	0.130	0.115	0.130	0.160	0.110	0.130	0.110	0.145	0.140
H	0.110	0.135	0.110	0.130	0.150	0.110	0.130	0.110	0.145	0.145
H	0.105	0.125	0.100	0.125	0.150	0.100	0.125	0.105	0.135	0.140
I	0.109	0.098	0.070	0.130	0.138	0.100	0.117	0.105	0.130	0.121
I	0.110	0.102	0.070	0.132	0.142	0.102	0.124	0.107	0.132	0.110
I	0.113	0.105	0.075	0.142	0.145	0.104	0.124	0.107	0.132	0.108
J	0.108	0.098	0.084	0.119	0.123	0.104	0.107	0.104	0.124	0.111
J	0.110	0.098	0.084	0.117	0.121	0.102	0.108	0.104	0.122	0.114
J	0.114	0.115	0.103	0.112	0.109	0.091	0.129	0.109	0.132	0.138
K	0.117	0.117	0.102	0.111	0.107	0.092	0.122	0.115	0.136	0.126
K	0.133	0.140	0.113	0.121	0.138	0.106	0.152	0.117	0.147	0.144
M	0.085	0.090	0.082	0.084	0.083	0.085	0.085	0.085	0.101	0.076
M	0.085	0.081	0.081	0.087	0.082	0.072	0.087	0.086	0.099	0.076
M	0.087	0.084	0.089	0.098	0.087	0.073	0.090	0.083	0.107	0.087
N	0.108	0.118	0.154	0.116	0.165	0.165	0.135	0.115	0.155	0.113
N	0.085	0.094	0.099	0.100	0.139	0.112	0.139	0.112	0.098	0.098
N	0.107	0.103	0.163	0.109	0.154	0.130	0.130	0.106	0.140	0.106
O	0.106	0.097	0.078	0.108	0.128	0.104	0.129	0.103	0.125	0.116
O	0.105	0.097	0.079	0.108	0.129	0.104	0.133	0.103	0.127	0.116
O	0.107	0.099	0.081	0.109	0.133	0.105	0.134	0.101	0.129	0.117
P							0.120	0.099	0.162	0.113
P							0.096	0.082	0.125	0.086
P							0.115	0.104	0.148	0.112

Tableau 3 : Résultats des laboratoires pour les cartouches exprimés en µg/l d'eau

Lab	Atrazine	DEA	DIA	Simazine	Terbutryne	Terbutylazine	Chlortoluron	Diuron	Isoproturon	Linuron
A	0.385	0.451	0.384	0.305	0.342	0.370	0.417	0.250	0.370	0.369
A	0.400	0.466	0.410	0.328	0.395	0.382	0.423	0.226	0.429	0.416
A	0.369	0.429	0.375	0.314	0.369	0.378	0.425	0.328	0.449	0.396
B	0.415	0.503	0.457	0.442	0.393	0.421	0.393	0.400	0.454	0.429
B	0.408	0.488	0.453	0.432	0.371	0.414	0.376	0.378	0.426	0.412
B	0.419	0.522	0.473	0.447	0.379	0.417	0.388	0.387	0.438	0.428
C	0.432	0.603	0.553	0.345	0.391	0.364	0.439	0.454	0.540	0.434
C	0.423	0.511	0.502	0.334	0.383	0.350	0.425	0.441	0.530	0.418
C	0.387	0.468	0.467	0.303	0.386	0.346	0.375	0.388	0.468	0.380
D	0.336	0.424	0.320	0.304	0.392	0.352	0.312	0.372	0.388	0.368
D	0.320	0.440	0.324	0.304	0.416	0.340	0.364	0.360	0.384	0.400
D	0.324	0.400	0.368	0.308	0.420	0.336	0.360	0.404	0.428	0.384
E	0.379	0.457	0.370	0.353	0.406	0.389	0.419	0.404	0.479	0.442
E	0.384	0.455	0.414	0.365	0.417	0.399	0.453	0.398	0.492	0.464
E	0.257	0.428	0.380	0.324	0.372	0.353	0.404	0.396	0.450	0.416
F	0.341	0.448	0.469	0.300	0.368	0.312	0.352	0.426	0.556	0.388
F	0.359	0.451	0.464	0.326	0.357	0.334	0.408	0.460	0.620	0.468
F	0.321	0.408	0.427	0.300	0.326	0.307	0.416	0.500	0.624	0.432
G	0.401	0.499	0.474	0.378	0.477	0.449	0.420	0.443	0.514	0.472
G	0.391	0.504	0.485	0.374	0.471	0.430	0.427	0.452	0.530	0.468
G	0.404	0.518	0.497	0.382	0.490	0.448	0.422	0.452	0.530	0.475
H	0.405	0.565	0.395	0.360	0.480	0.450	0.405	0.415	0.525	0.455
H	0.400	0.555	0.390	0.355	0.460	0.420	0.400	0.390	0.520	0.460
H	0.430	0.565	0.390	0.370	0.490	0.435	0.400	0.405	0.520	0.470
I	0.430	0.560	0.310	0.440	0.470	0.460	0.500	0.430	0.580	0.490
I	0.420	0.420	0.258	0.420	0.380	0.460	0.450	0.390	0.450	0.500
I	0.440	0.570	0.303	0.460	0.460	0.460	0.500	0.440	0.590	0.520
J	0.422	0.500	0.400	0.389	0.422	0.434	0.368	0.404	0.481	0.429
J	0.429	0.503	0.406	0.390	0.430	0.442	0.376	0.415	0.486	0.443
J	0.430	0.501	0.392	0.394	0.442	0.447	0.377	0.425	0.491	0.449
K	0.453	0.502	0.424	0.350	0.399	0.371	0.424	0.396	0.493	0.464
K	0.434	0.451	0.440	0.339	0.402	0.348	0.432	0.382	0.502	0.466
K	0.404	0.440	0.491	0.346	0.382	0.336	0.429	0.408	0.507	0.406
L	0.330	0.400	0.390	0.340	0.380	0.360	0.380	0.300	0.460	0.280
L	0.380	0.430	0.440	0.400	0.450	0.410	0.400	0.340	0.520	0.300
L	0.360	0.420	0.470	0.350	0.420	0.410	0.380	0.300	0.500	0.340
M	0.310	0.467	0.325	0.247	0.325	0.293	0.317	0.415	0.461	0.364
M	0.332	0.453	0.351	0.261	0.338	0.308	0.331	0.438	0.484	0.354
M	0.327	0.421	0.247	0.265	0.335	0.310	0.340	0.448	0.482	0.351
N	0.454	0.538	0.485	0.451		0.435	0.426	0.439	0.543	0.424
N	0.411	0.449	0.451	0.361		0.394	0.351	0.356	0.484	0.319
N	0.441	0.462	0.401	0.390		0.396	0.373	0.388	0.501	0.361
O	0.422	0.596	0.411	0.364	0.420	0.397	0.262	0.435	0.570	0.455
O	0.463	0.631	0.428	0.388	0.449	0.443	0.270	0.446	0.599	0.485
O	0.470	0.634	0.439	0.392	0.452	0.450	0.259	0.449	0.591	0.490
P							0.378	0.321	0.508	0.328
P							0.328	0.255	0.461	0.290
P							0.288	0.289	0.391	0.277

Tableau 4 : Résultats des laboratoires pour les ampoules exprimés en mg/l.

## Données statistiques

### Analyse statistique des données

L'exploitation statistique a été réalisée en s'appuyant sur les normes d'exploitation des essais interlaboratoires NF ISO 5725-2[6] et NF ISO 5725-5[7]. La première phase a été de détecter à partir de tests statistiques d'homogénéité (Grubbs et Cochran) les valeurs aberrantes. L'exclusion de certaines données 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. Les résultats de ce traitement sont résumés dans les tableaux 5 et 6.

Composé	A	B	C	D
Atrazine	14	-	-	14
Deéthylatrazine	14	-	-	14
Deisopropylatrazine	14	N	-	13
Simazine	14	-	-	14
Terbutryne	13	C, K	-	11
Terbutylazine	14	-	-	14
Chlortoluron	15	-	-	15
Diuron	15	-	-	15
Isoproturon	15	-	-	15
Linuron	15	-	-	15

A : nombre de laboratoires ayant fourni des résultats,  
 B : laboratoires éliminés pour homogénéité des variances,  
 C : laboratoires éliminés pour homogénéité des moyennes,  
 D : nombre de laboratoires conservés pour la certification.  
 Tableau 5 : Données statistiques pour les ampoules

Composé	A	B	C	D
Atrazine	15	-	-	15
Deéthylatrazine	15	-	-	15
Deisopropylatrazine	15	-	-	15
Simazine	15	-	-	15
Terbutryne	14	-	-	14
Terbutylazine	15	-	-	15
Chlortoluron	16	-	-	16
Diuron	16	-	-	16
Isoproturon	16	-	-	16
Linuron	16	-	-	16

A : nombre de laboratoires ayant fourni des résultats,  
 B : laboratoires éliminés pour homogénéité des variances,  
 C : laboratoires éliminés pour homogénéité des moyennes,  
 D : nombre de laboratoires conservés pour la certification.  
 Tableau 6 : Données statistiques pour les cartouches

### Valeurs certifiées

La valeur assignée au MRC 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 que les laboratoires du circuit.

Les tableaux 7 et 8 regroupent les valeurs certifiées du MRC.

Composé	Concentration (mg/l)	Incertitude élargie k=2 (mg/l)
Atrazine	0,103	0,022
Deéthylatrazine	0,098	0,034
Deisopropylatrazine	0,089	0,025
Simazine	0,113	0,029
Terbutryne	0,122	0,039
Terbutylazine	0,099	0,044
Chlortoluron	0,116	0,029
Diuron	0,104	0,019
Isoproturon	0,128	0,032
Linuron	0,112	0,038

Tableau 7 : Valeurs certifiées pour les ampoules

Les concentrations dans les cartouches sont exprimées en µg de composé par litre d'eau. Sur chaque cartouche, 0,25 l d'eau ont été percolés.

Composé	Concentration (µg/l)	Incertitude élargie k=2 (µg/l)
Atrazine	0,395	0,088
Deéthylatrazine	0,49	0,12
Deisopropylatrazine	0,41	0,13
Simazine	0,36	0,11
Terbutryne	0,407	0,093
Terbutylazine	0,39	0,10
Chlortoluron	0,39	0,11
Diuron	0,39	0,12
Isoproturon	0,50	0,12
Linuron	0,41	0,12

Tableau 8 : Valeurs certifiées pour les cartouches

### Conclusion

La validation de cette approche expérimentale, permet de proposer désormais un matériau de référence certifié qui est désormais disponible pour l'analyse des pesticides dans les eaux. Il se présente sous forme de kit afin de pouvoir répondre aux besoins des laboratoires d'analyse :

- Ø des ampoules scellées contenant les composés en solution dans l'acétonitrile, qui peuvent servir à la vérification de l'étalonnage ou bien au dopage d'eaux constituant des matrices complexes ;
- Ø des cartouches sur lesquelles a été percolée une eau contenant les composés et qui représentent un échantillon réel.

De la conception à la certification de ce matériau de référence, ce travail a nécessité 5 années d'étude. De plus, ce MRC est en conformité avec le guide ISO 34 qui spécifie les conditions de production, de conservation de l'échantillon et de stabilité.

### Références

- [1] Etudes et Travaux IFEN, « les pesticides dans les eaux », septembre 2000
- [2] J. Deplagne, J. Vial, V. Pichon\*, Béatrice Lalere, G. Hervouet and M.-C. Hennion, Feasibility study of a reference material for water chemistry: Long term stability of triazine and phenylurea residues stored in vials or on polymeric sorbents, Journal of Chromatography A, 1123 (2006) 31-37
- [3] K. El Mrabet, M. Poitevin, J. Vial\*, V. Pichon, S. Amarouche, G. Hervouet, B. Lalere, An Interlaboratory Study to evaluate potential Matrix Reference Materials for pesticides in Water, Journal of Chromatography A, 1134 (2006) 151-161
- [4] S.A. Senseman, T.C. Mueller, M.B. Riley, R.D. Wauchope, C. Clegg, R.W. Young, L.M. Southwick, H.A. Moye, J.A. Dumas, W. Mersie, J.D. Mattice, R.B. Leyy, Interlaboratory comparison of extraction efficiency of

pesticides from surface laboratory water using solid-phase extraction disks, J. Agric. Food Chem., 51 (2003) 3748-3752

[5] M.B. Riley, J.A. Dumas, E.E. Gbur, J.H. Massey, J.D. Mattice, W. Mersie, T.C. Mueller, T. Potter, S.A. Senseman, E. Watson, Pesticide extraction efficiency of two solid phase disk types after shipping, J. Agric. Food Chem., 53 (2005) 5079-5083

[6] NF ISO 5725-2 Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthode de mesure  
partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée

[7] NF ISO 5725-5 Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthode de mesure  
partie 5 : Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée (analyses robustes).