

RAPPORT D'ETUDE

Ecarts entre méthodes d'analyse

Micropolluants organiques sur eaux propres

Octobre 2014

Association AGLAE

Parc des Pyramides
427 rue des Bourreliers
59320 Hallennes lez Haubourdin
☎ 03 20 16 91 40
contact@association-aglae.fr
www.association-aglae.fr

Rédacteurs : Ronan Charpentier,
Alice Croguennoc et Philippe
Guarini

Résumé :

L'association AGLAE organise des essais interlaboratoires pour l'analyse de micropolluants organiques sur eaux propres (eaux limpides) depuis 1996. Lors de ces essais d'aptitude, les laboratoires participant mettent en œuvre la technique analytique de leur choix. Dans ces conditions, la question de l'équivalence des méthodes analytiques employées se pose. L'objectif de cette étude a été d'identifier et de quantifier les écarts entre méthodes en exploitant les données obtenues lors de plusieurs essais interlaboratoires. Pour cela nous avons retraité les résultats d'une dizaine d'essais organisés de 2006 à 2010 en séparant les résultats selon les techniques d'analyse employées. Pour chaque essai, nous disposons d'une moyenne et d'un coefficient de variation de reproductibilité (CVR) par technique d'analyse. Nous avons comparé les moyennes de chaque technique avec une analyse de variance pour déterminer si les écarts étaient significatifs et le cas échéant nous les avons quantifiés. Pour comparer la reproductibilité des techniques d'analyse nous avons calculé un modèle d'évolution des CVR en fonction du niveau de concentration pour chaque technique et nous avons ensuite comparé ces modèles à l'aide de leurs intervalles de confiance.

Plusieurs écarts entre méthodes ont été mis en évidence. Pour les organochlorés et les PCB, les résultats obtenus par GC/MS ont tendance à être plus élevés que ceux obtenus par GC/ECD. Pour les OHV et les BTX, les résultats obtenus par espace de tête statique sont moins reproductibles que ceux obtenus par purge and trap. Nous avons également observé que les résultats obtenus par espace de tête statique étaient en moyenne plus élevés que ceux obtenus par purge and trap pour plusieurs OHV. Pour les HAP (exception faite de l'anthracène), la reproductibilité des résultats est meilleure lorsque les laboratoires utilisent la LC/fluorimétrie que lorsqu'ils utilisent la GC/MS. Il y a également une tendance à avoir des résultats plus élevés en LC/fluorimétrie qu'en GC/MS. Enfin, pour les urées les résultats en LC/DAD sont plus reproductibles que ceux obtenus par LC/MS/MS, même si l'écart est significatif uniquement pour l'isoproturon.

Abstract:

AGLAE has been organising interlaboratory testing schemes on organic pollutants in clean waters since 1996. During these proficiency tests, participants used the analytical method of their choosing. In these circumstances, the issue of equivalence between methods arises. The aim of this study was to identify and quantify deviations between methods by analyzing data obtained during several interlaboratory testing schemes. We reprocessed the results from ten tests organised between 2006 and 2010 according to the method. For each test, we had one mean and one reproducibility variation coefficient (CVR) for each method. A variance analysis was carried out to compare means of each method and if these deviations were significant we quantified them. To compare the reproducibility of the analytical techniques, we calculated a model representing the CVR evolutions according to the concentration level for each technique and we compared these models using their confidence intervals.

Several deviations between methods were identified. For organochlorines and PCBs, results obtained by GC/MS tend to be higher than those obtained by GC/ECD. For volatile organohalogenes and BTX, results obtained by static headspace are less reproducible than those obtained by purge and trap. We also observed that static headspace results are higher than purge and trap results for several volatile organohalogenes. For PAHs (with the exception of anthracene), results' reproducibility is better with LC/fluorimetry than with GC/MS. In the same way, results obtained with LC/fluorimetry tend to be higher than the ones obtained by GC/MS. Finally, for urons result's reproducibility is better with LC/DAD than with LC/MS/MS, even if the deviation is significant only for isoproturon.

SOMMAIRE :

1. Introduction.....	4
2. Les données.....	4
3. Méthodes	5
3.1 Exploitation des résultats des essais interlaboratoires.....	5
3.2 Comparaison des justesses relatives.....	5
3.2.1 Méthodes étudiées	5
3.2.2 Calcul des justesses relatives	6
3.2.3 Exploitation statistique : ANOVA.....	7
3.3 Comparaison des Reproductibilités	8
3.3.1 Calcul des modèles de fidélité.....	8
3.3.2 Comparaison des reproductibilités par intervalles de confiance.....	10
4. Résultats et discussion	10
4.1 Ecarts sur les justesses relatives	10
4.1.1 HAP	11
4.1.2 BTX.....	11
4.1.3 PCB	11
4.1.4 Organochlorés	12
4.1.5 OHV	13
4.1.6 Urées substituées.....	13
4.2 Ecarts de fidélité.....	14
4.2.1 HAP	14
4.2.2 BTX.....	16
4.2.3 PCB	17
4.2.4 Organochlorés	17
4.2.5 OHV	18
4.2.6 Urées substituées.....	19
5. Conclusion	21
6. Tableaux de comparaison des justesses relatives, paramètre par paramètre	24
6.1 HAP	24
6.2 BTX.....	25
6.3 PCB	25
6.4 Organochlorés	26
6.5 OHV	26
6.6 Urées substituées.....	28
7. Graphiques de comparaison des reproductibilités, paramètre par paramètre	29
7.1 HAP	29
7.2 BTX.....	34
7.3 PCB	35
7.4 Organochlorés	39
7.5 OHV	41
7.6 Urées substituées.....	45

1. Introduction

Dans le cadre du traitement statistique d'essais interlaboratoires, l'association AGLAE est parfois confrontée à des problèmes d'uniformisation des méthodes. En effet, sur certains essais, le nombre de participants est important, et de nombreuses techniques analytiques existent pour le même paramètre. La diversité des méthodes utilisées par les laboratoires peut être gênante pour le traitement statistique lorsque des écarts entre méthodes sont constatés. Afin d'identifier plus précisément les occurrences de ces écarts, nous avons retraitées les résultats de nos essais en fonction des méthodes utilisées par les laboratoires. Les données ont ensuite été analysées afin de déterminer la présence de biais systématiques entre les méthodes et, le cas échéant, de les identifier et de les quantifier. Les écarts de fidélité des résultats obtenus selon des méthodes différentes ont également été étudiés, au niveau de la reproductibilité.

2. Les données

Cette étude a été effectuée sur les résultats obtenus lors des essais interlaboratoires « Micropolluants organiques sur eaux propres » mis en œuvre et conçus par AGLAE. Plusieurs familles de paramètres ont été étudiées : les HAP, les PCB, les organochlorés, les urées substituées, les OHV et les BTX. Les triazines et les organophosphorés n'ont pas pu être étudiés faute de données suffisantes (une seule méthode largement majoritaire pour les organophosphorés ; trop de méthodes à faible effectif pour les triazines).

Cette étude a été menée sur les résultats obtenus lors des essais de 2006 à 2010 inclus (2006 à 2009 pour les OHV). Ces essais sont mis en œuvre 2 fois l'an, 10 données sont donc disponibles pour chaque paramètre, à l'exception des OHV (8 essais). Le tableau 1 liste les paramètres étudiés.

HAP	PCB	Organochlorés	Urées substituées	OHV	BTX
fluoranthène	congénère 28	dieldrine	isoproturon	dichlorobromométhane	benzène
benzo[b]fluoranthène	congénère 52	aldrine	diuron	bromoforme	toluène
benzo[k]fluoranthène	congénère 101	lindane	chlortoluron	chloroforme	xylène total
benzo[a]pyrène	congénère 118	heptachlore		dibromochlorométhane	
benzo[g,h,i]pérylène	congénère 138	heptachlorépoxyde		tétrachloroéthylène	
indéno[1,2,3 - cd]pyrène	congénère 153			1,2-dichloroéthane	
anthracène	congénère 180			trichloroéthylène	
benzo[a]anthracène					
dibenzo[a,h]anthracène					

Tableau 1 : Micropolluants organiques étudiés

3. Méthodes

3.1 Exploitation des résultats des essais interlaboratoires

Les résultats des EIL ont été traités méthode par méthode avec les mêmes outils statistiques que ceux employés lors de nos essais d'aptitude. Nous n'avons pas effectué de traitement de données lorsque nous disposons de moins de 8 résultats pour une méthode d'analyse.

Les moyennes et les écarts-types ont été calculés avec des algorithmes de calcul robustes (version améliorée des algorithmes A et S de la norme ISO 13528) après vérification systématique de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux.

Suite à ce retraitement des essais méthode par méthode, les valeurs statistiques classiques (valeur de consensus, écarts-types de reproductibilité,...) telles que définies par la norme ISO 5725 ont été obtenues pour chaque paramètre, pour chaque essai et pour chaque méthode étudiée.

3.2 Comparaison des justesses relatives

3.2.1 Méthodes étudiées

Les tableaux 2 et 3 ci-dessous listent les méthodes étudiées pour chaque famille de paramètres.

Paramètres	Méthodes	Commentaires
HAP	1/ extraction L/L puis analyse par LC/Fluorimétrie 5/ extraction L/L puis analyse par GC/MS	Etude des deux méthodes. 1/ majoritaire.
PCB	1/ extraction L/L puis analyse par GC/ECD 2/ extraction L/L puis analyse par GC/MS	-
Organochlorés	1/ extraction L/L puis analyse par GC/ECD 2/ extraction L/L puis analyse par GC/MS	-
Triazines	2/ extraction L/L puis analyse par LC/DAD 10/ extraction S/L puis analyse par LC/DAD 13/ extraction S/L puis analyse par LC/MS/MS 8/ extraction L/L puis analyse par GC/MS	Effectifs trop faibles en raison des nombreuses méthodes employées : pas d'étude de cette famille.
Urées substituées	2/ extraction L/L puis analyse par LC/DAD 10/ extraction S/L puis analyse par LC/DAD 13/ extraction S/L puis analyse par LC/MS/MS	Méthode 2/ trop peu utilisée pour être étudiée de façon satisfaisante. Etude des méthodes 10/ et 13/ seulement.
Organophosphorés	9/ extraction L/L puis analyse par GC/MS	Très majoritaire : pas d'étude pour cette famille.

Tableau 2 : Méthodes étudiées (partie 1/2)

Paramètres	Méthodes	Commentaires
OHV	5/ extraction par espace de tête statique puis analyse par GC/ECD 6/ extraction par espace de tête statique puis analyse par GC/MS 9/ extraction par un système Purge and Trap puis analyse par GC/MS	Etude des trois méthodes. Méthode 6/ majoritaire.
BTX	3/ extraction par espace de tête statique puis analyse par GC/FID 4/ extraction par espace de tête statique puis analyse par GC/MS 6/ extraction par un système Purge and Trap puis analyse par GC/MS	Trop peu de données pour méthode 3/. Etude des méthodes 4/ et 6/ seulement.

Tableau 3 : Méthodes étudiées (Partie 2/2)

Les abréviations employées pour identifier les différentes filières analytiques sont les suivantes :

Les différents types d'extraction	
L/L	extraction liquide / liquide
S/L	extraction solide / liquide

Tableau 4 : abréviations des types d'extraction

Les différents types de systèmes analytiques (séparation et détection)	
GC/ECD	chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons
GC/MS	chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse
LC/DAD	chromatographie liquide haute performance avec détecteur à barrette de diodes
LC/fluorimétrie	chromatographie liquide haute performance avec détection par spectrofluorimétrie
LC/MS/MS	chromatographie liquide haute performance avec détection par spectrométrie de masse double quadripôle

Tableau 5 : abréviations des types de systèmes analytiques

3.2.2 Calcul des justesses relatives

Suite au retraitement des essais méthode par méthode, nous disposons pour chaque paramètre et pour chaque essai d'une moyenne par méthode. Afin de s'affranchir des problèmes de variation des niveaux de concentration d'un essai à l'autre, nous avons travaillé sur la justesse relative de chaque méthode par rapport à la moyenne des moyennes par méthode. Le but étant que les écarts entre méthodes ne soient pas masqués par les différences de concentration d'un essai à l'autre.

Par exemple, pour le Benzène nous avons pour les deux essais de 2006 les résultats suivants :

Paramètre	Méthode	Essai	Moyenne par méthode
Benzène	Tête statique puis GC/MS	06M4A.1	5,089
	Purge and Trap puis GC/MS	06M4A.1	4,916
	Tête statique puis GC/MS	06M4A.3	6,417
	Purge and Trap puis GC/MS	06M4A.3	5,636

Tableau 6 : exemple des moyennes par méthode d'analyse pour le benzène, pour les essais de 2006

Pour chaque essai, la moyenne M a été calculée en moyennant les moyennes obtenues selon chaque méthode.

Paramètre	Méthode	Essai	Moyenne par méthode	M
Benzène	Tête statique puis GC/MS	06M4A.1	5,089	5,0026
	Purge and Trap puis GC/MS	06M4A.1	4,916	
	Tête statique puis GC/MS	06M4A.3	6,417	6,0262
	Purge and Trap puis GC/MS	06M4A.3	5,636	

Tableau 7 : exemple de calcul de la moyenne des moyennes par méthode d'analyse pour le benzène sur les essais de 2006

Puis, la justesse relative de chaque méthode a été calculée en faisant le rapport entre chaque moyenne par méthode et la moyenne M.

Paramètre	Méthode	Essai	Moyenne par méthode	M	Justesse relative m/M
Benzène	Tête statique puis GC/MS	06M4A.1	5,089	5,0026	1,017
	Purge and Trap puis GC/MS	06M4A.1	4,916		0,983
	Tête statique puis GC/MS	06M4A.3	6,417	6,0262	1,065
	Purge and Trap puis GC/MS	06M4A.3	5,636		0,935

Tableau 8 : exemple de calcul des justesses relatives de chaque technique étudiée pour le benzène, pour les essais de 2006

Nous pouvons comparer les justesses relatives et ainsi identifier que pour l'essai 06M4A.1 les résultats des laboratoires ayant procédé par « Tête statique puis GC/MS » ont obtenu des résultats en moyenne plus élevés de 3,4% que ceux ayant utilisé « Purge and Trap puis GC/MS ».

Calcul : $((1,017 - 0,983) * 100) = +3,4\%$

Note : lors des EIL nous ne disposons pas d'une « valeur vraie » absolue comme la valeur d'un matériau de référence certifiée. Nous parlons donc bien de justesse relative qui représente les écarts relatifs qu'il y a entre les méthodes et pas de justesse absolue qui représenterait l'écart de chaque méthode par rapport à une valeur de référence.

3.2.3 Exploitation statistique : ANOVA

Afin de mettre en évidence un éventuel écart significatif entre les moyennes par méthode, les données ont été traitées à l'aide du logiciel Statgraphics® : des analyses de variance (ANOVA) à plusieurs facteurs ont été réalisées pour chaque paramètre et chaque méthode. Pour chacune de ces ANOVA, les hypothèses de normalité et d'homogénéité des séries de données ont été vérifiées, via les tests de Shapiro-Wilks et de Bartlett (entre autres).



Les tests des étendues multiples ont permis d'identifier les biais significatifs entre les justesses relatives propres à chaque méthode. Les intervalles de confiance sur chaque moyenne ont également été obtenus via Statgraphics, à l'aide d'un test de Fisher LSD à 95%.

3.3 Comparaison des Reproductibilités

Pour comparer la reproductibilité des résultats des laboratoires ayant mis en œuvre différentes techniques d'analyse, nous avons tout d'abord calculé les modèles d'évolution de la reproductibilité en fonction des niveaux de concentration pour chaque couple paramètre/méthode. Nous avons ensuite estimé les intervalles de confiance autour de chaque modèle calculé et nous avons testé la significativité des écarts de fidélité entre méthodes, en fonction de niveaux de concentration.

3.3.1 Calcul des modèles de fidélité

La première étape de cette partie de l'étude a consisté à modéliser l'évolution des écart-types de reproductibilité s_R de chaque méthode en fonction des niveaux de concentration pour chaque paramètre.

3.3.1.1 Les modèles utilisés

Nous avons utilisé les modèles mathématiques et la méthode de calcul de la norme ISO 5725-2 « Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure ».

La norme expose trois types de modèles permettant de modéliser l'évolution des écart-types en fonction des niveaux de concentration. Nous avons également ajouté le modèle constant dans cette étude, ce qui donne les modèles suivants :

- ✓ le modèle constant (modèle 0), $s_R = a$
- ✓ le modèle linéaire proportionnelle (modèle I), $s_R = b \times m$
- ✓ le modèle linéaire (modèle II), $s_R = a + b \times m$
- ✓ le modèle exponentiel (modèle III), $s_R = c \times m^d$

où « a, b, c et d » sont les paramètres des modèles, « m » est la moyenne (niveau de concentration) et « s_R » est l'écart-type de reproductibilité. Un exemple de représentation graphique de ces modèles est donné ci-après.

Représentation graphique des modèles de fidélité

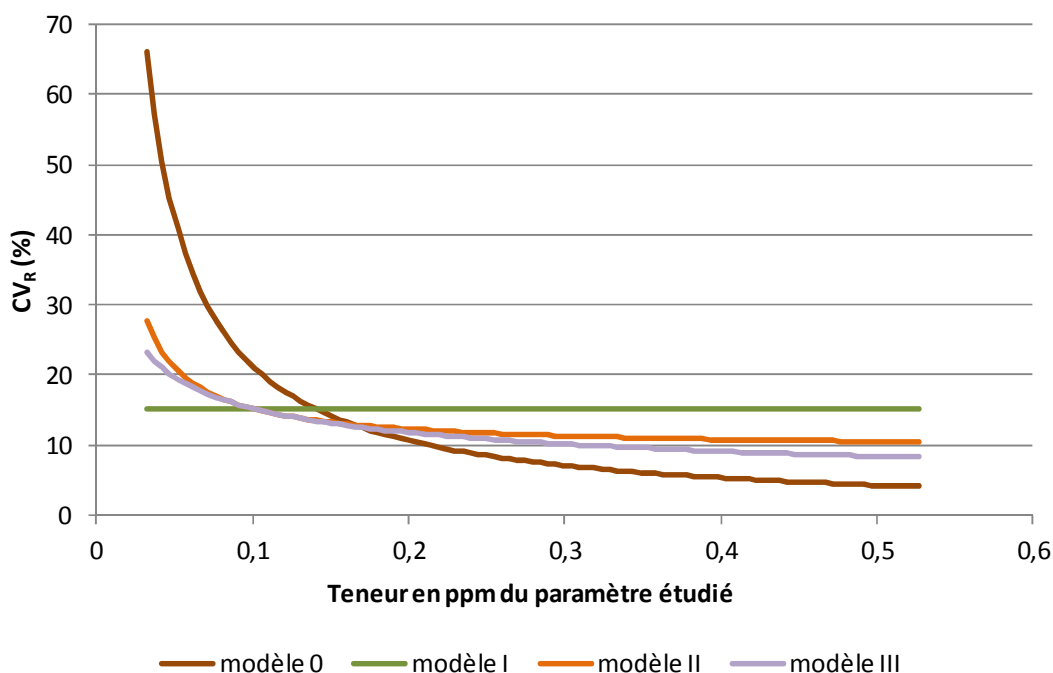


Figure 1 : Exemple de représentation graphique des modèles de fidélité

3.3.1.2 Choix du meilleur modèle

Afin de déterminer lequel des quatre modèles exposés précédemment ajuste au mieux les données, nous avons calculé le PRESS (Predictive sum of squares) de chaque modèle. Ce critère permet de déterminer quel modèle permet d'avoir l'erreur de prédiction la plus faible.

Succinctement, ce critère est basé sur la technique du Jackknife. Il s'agit d'éliminer une donnée (m_i, s_{Ri}) de la série et de construire le modèle avec les $n-1$ données restantes. Le modèle calculé est ensuite utilisé pour estimer \hat{s}_{Ri} . L'erreur sur cette estimation est calculée en faisant l'écart entre la valeur estimée \hat{s}_{Ri} et la donnée expérimentale s_{Ri} ($r_i = s_{Ri} - \hat{s}_{Ri}$). Ce calcul est effectué pour chaque donnée de la série, puis le PRESS est calculé en sommant les écarts au carré ($PRESS = \sum_{i=1}^n r_i^2$). Le meilleur modèle est celui pour lequel le PRESS est le plus petit. Ce critère permet de choisir le meilleur modèle pour un jeu de données unique, mais pour avoir une meilleure précision nous avons réitéré le calcul selon une méthode de ré-échantillonnage : le bootstrap.

Le but du ré-échantillonnage est de chercher à améliorer les prédictions obtenues à l'aide des différents modèles précédents. Cette méthode consiste à effectuer un grand nombre de tirages avec remise dans l'effectif du jeu de données de taille n .

Pour cette étude nous avons procédé à 10 000 tirages avec remise pour obtenir 10 000 échantillons de notre jeu de données (chaque échantillon comportant un nombre n de données).

Pour chacun de ces 10 000 jeux de données nous avons estimé les paramètres des 4 modèles et le PRESS associé. Nous avons ensuite comptabilisé le nombre de fois où chaque modèle a obtenu le meilleur PRESS parmi les 10 000 jeux de données.

Au final, le meilleur modèle est celui qui a obtenu le plus grand nombre de fois le meilleur PRESS lors des 10 000 ré-échantillonnages.

La technique de ré-échantillonnage du bootstrap nous a également permis de calculer les intervalles de confiance sur les paramètres des modèles. Lors du bootstrap, nous avons estimé 10 000 fois les paramètres du modèle. L'étendue des valeurs comprenant 95% de ces 10 000 estimations constitue une forme fiable d'intervalle de confiance à 95% des paramètres du modèle.

Au final, la reproductibilité des résultats obtenus selon les différentes méthodes sont comparées à l'aide des intervalles de confiance de chaque modèle. Lorsqu'il y a chevauchement des intervalles, l'écart n'est pas significatif au risque d'erreur de 5%. A contrario, lorsqu'il n'y a pas chevauchement l'écart est significatif.

Dans l'exemple de l'anthracène exposé dans la figure ci-dessous, nous pouvons voir que les résultats des laboratoires ayant utilisé la GC/MS sont plus reproductibles que les résultats des laboratoires ayant employé la LC/Fluorimétrie au dessus de $0,0396 \mu\text{g.L}^{-1}$. En dessous de cette valeur l'écart n'est plus significatif car les intervalles de confiance des modèles de reproductibilité se chevauchent.

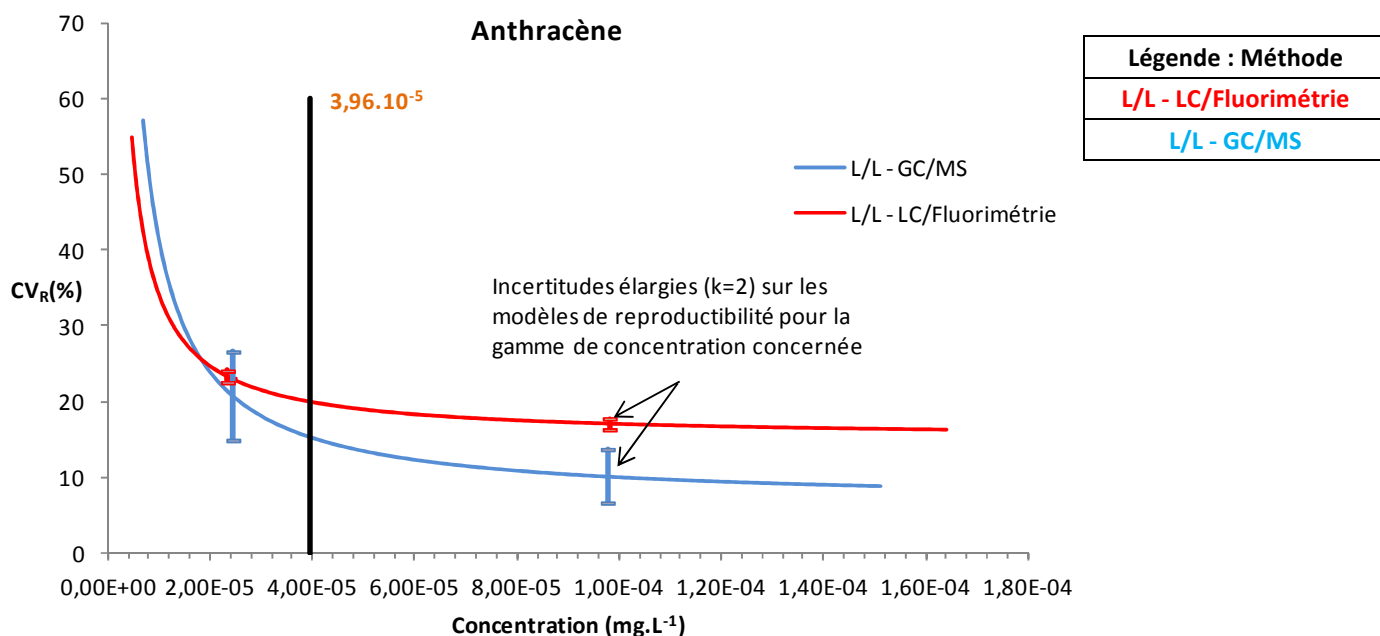


Figure 2 : comparaison, par intervalle de confiance, de la reproductibilité des techniques d'analyse de l'anthracène en fonction du niveau de concentration

4. Résultats et discussion

4.1 Ecarts sur les justesses relatives

Au paragraphe n°6 vous trouverez les résultats de l'étude sur les justesses relatives présentés sous forme de tableaux pour chaque paramètre (classé par famille). Ces tableaux présentent la significativité des écarts avec les autres méthodes au risque d'erreur de 5%, l'effectif du nombre d'essai pris en compte dans l'étude et la justesse relative de chaque méthode avec son intervalle de confiance à 95%.

Vous trouverez également dans les pages suivantes les écarts sur les justesses relatives étudiées par famille de paramètres afin d'identifier les éventuelles tendances.

4.1.1 HAP

Pour cette famille de paramètres, deux méthodes étaient étudiées : **extraction L/L puis analyse LC/fluorimétrie (méthode 1/)**, et **extraction L/L puis analyse par GC/MS (méthode 5/)**. Dans tous les cas, avec ou sans écart significatif, nous avons pu noter que les laboratoires ayant utilisé la méthode 1/ ont eu des résultats en moyenne plus élevés que ceux obtenus avec la méthode 5/. La figure 3 ci-dessous illustre cette tendance. La moyenne en ordonnée correspond à la justesse relative.

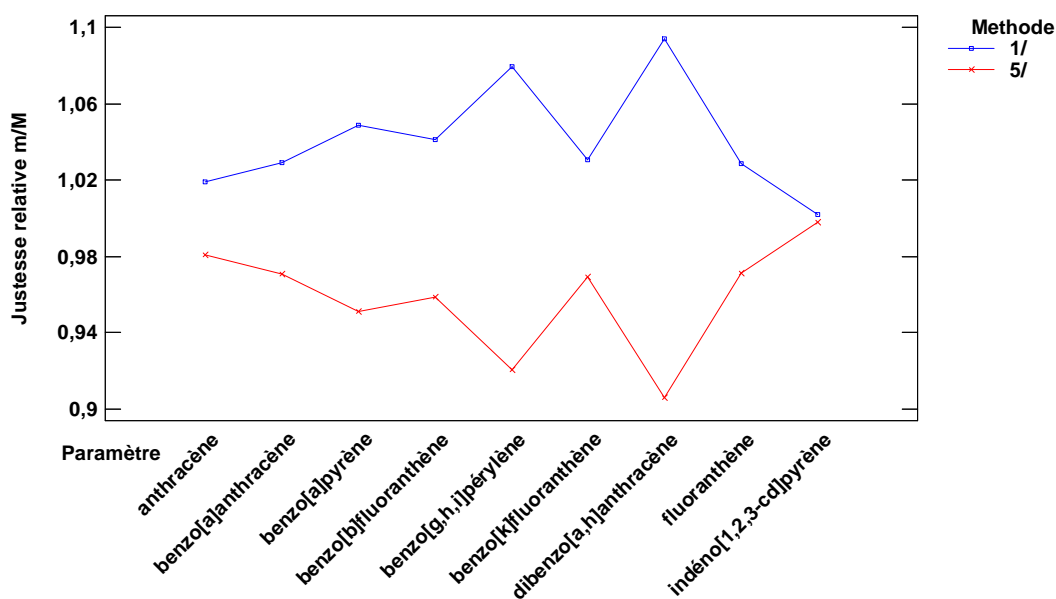


Figure 3: Justesses relatives des HAP

Des écarts significatifs et quantitativement notables ont été observés pour quatre paramètres : le benzo[a]pyrène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[g,h,i]pérylène et le dibenzo[a,h]anthracène.

4.1.2 BTX

Pour cette famille de paramètres, les écarts entre méthodes sont très faibles et aucun écart ne s'est avéré significatif. Sur la figure 4 on voit également que ces écarts ne sont pas tous orientés dans le même sens. La méthode 4/ correspond à une **extraction par espace de tête statique puis analyse par GC/MS**, et la méthode 6/ correspond à une **extraction par système Purge and Trap puis analyse par GC/MS**.

Figure 4 : Justesses relatives des BTX

4.1.3 PCB

Dans le cas de cette famille de paramètres, deux méthodes ont également été étudiées : **extraction L/L puis analyse par GC/ECD (méthode 1/)**, et **extraction L/L puis analyse par GC/MS (méthode 2/)**. On constate que les laboratoires ayant analysé par GC/MS ont des résultats en moyenne plus élevés que ceux qui ont analysé par GC/ECD, et ce pour tous les paramètres.

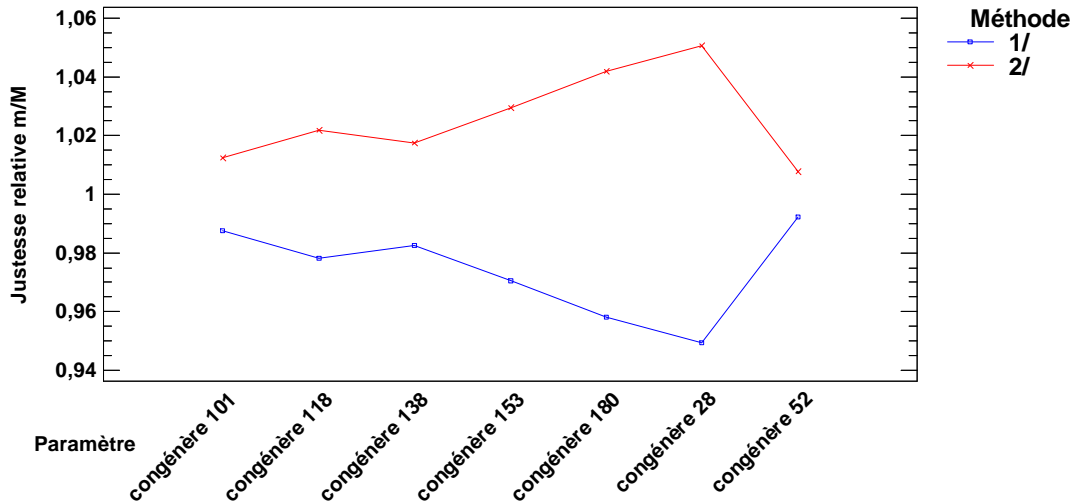


Figure 5 : Justesses relatives des PCB

Ces écarts apparaissent significatifs pour les congénères 28, 118, 153 et 180.

4.1.4 Organochlorés

Pour cette famille, les méthodes étudiées étaient les mêmes que pour les PCB : **extraction L/L puis analyse par GC/ECD (méthode 1/)** ; **extraction L/L puis analyse par GC/MS (méthode 2/)**. A l'exception de l'heptachlorépoxyde, nous observons la même chose que pour les PCB : les laboratoires qui ont utilisé la méthode 2/ ont tendance à obtenir des résultats en moyenne plus élevés que ceux qui ont utilisé la méthode 1/. Aucun écart significatif n'a cependant été observé pour cette famille de molécules.

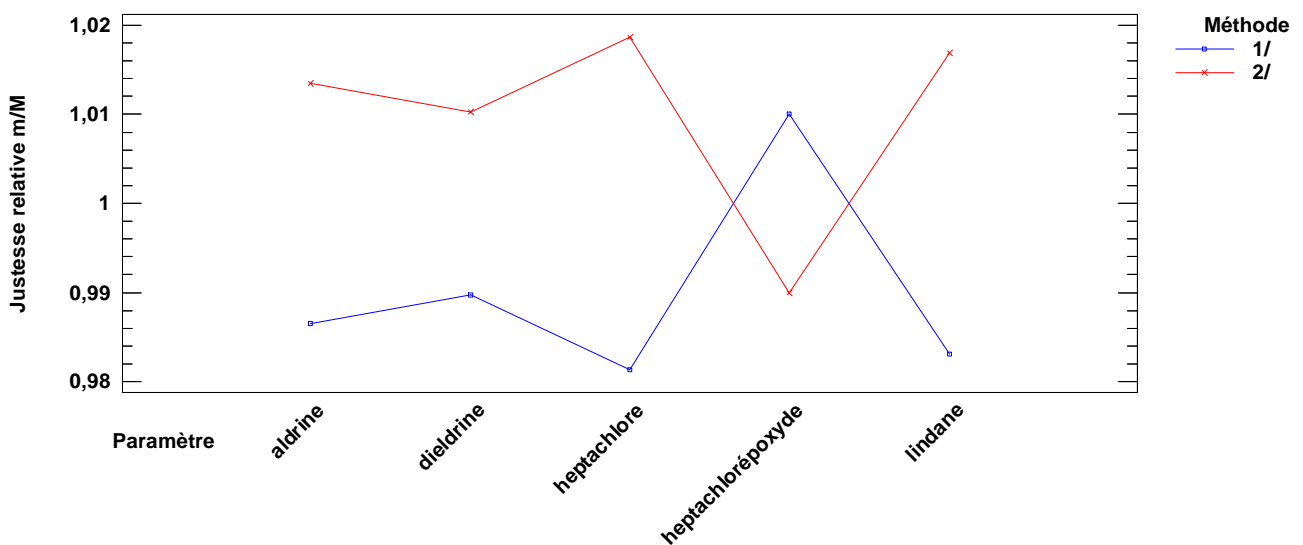


Figure 6 : Justesses relatives des organochlorés

4.1.5 OHV

Trois méthodes ont été étudiées pour cette famille : la méthode 5/ (extraction par espace de tête statique puis analyse par GC/ECD), la méthode 6/ (extraction par espace de tête statique puis analyse par GC/MS) et la méthode 9/ (extraction par système Purge and Trap puis analyse par GC/MS). Lors de l'étude de cette famille, de nombreux écarts significatifs ont été identifiés. Seuls le chloroforme et le tétrachloroéthylène ne présentent pas d'écart significatif entre méthodes. Pour les autres paramètres, à l'exception du trichloroéthylène, les résultats obtenus en Purge and trap (Méthode 9/) sont toujours en moyenne plus faibles que ceux obtenus via l'extraction en espace de tête statique (Méthodes 5/ et 6/).

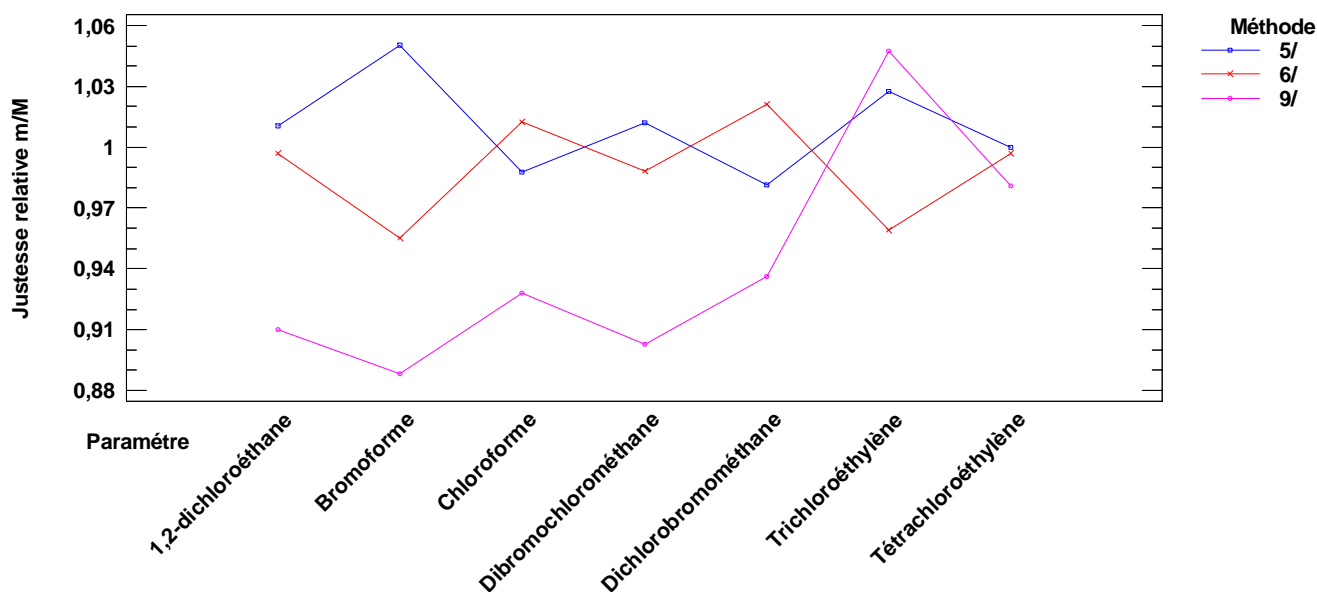


Figure 7 : Justesses relatives des OHV

4.1.6 Urées substituées

Deux méthodes ont été étudiées: l'une utilisant une extraction S/L puis une analyse par LC/DAD (méthode 10/); l'autre utilisant une extraction S/L puis une analyse par LC/MS/MS (méthode 13/). Aucun écart significatif sur les justesses relatives n'a été observé pour les trois paramètres concernés. De même, aucune tendance sur les méthodes n'a pu être déterminée.

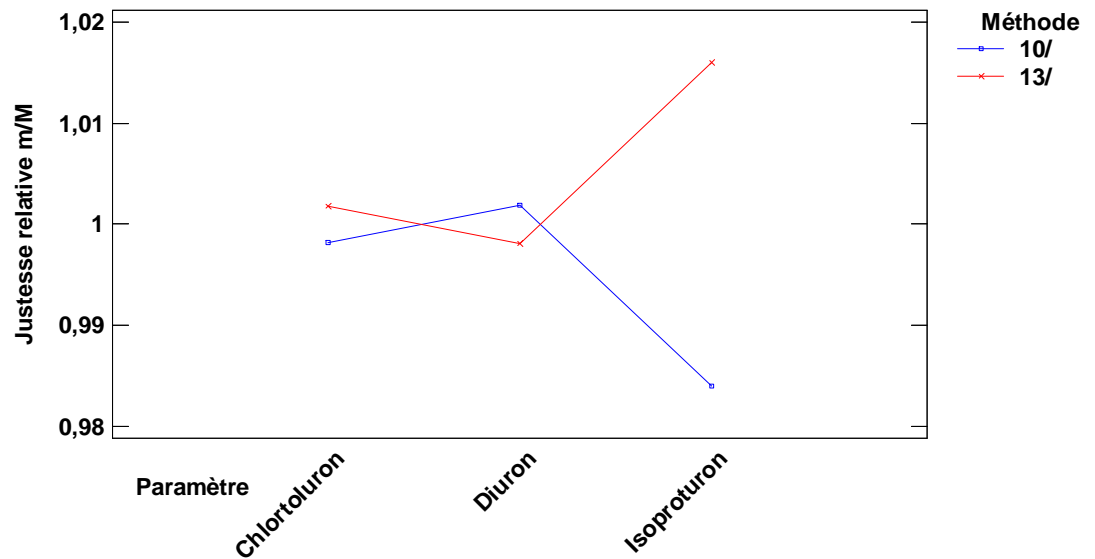


Figure 8 : Justesses relatives des Urées substituées

4.2 Ecart de fidélité

Comme pour l'étude des justesses relatives, les études sur la reproductibilité ont été menées à la fois paramètre par paramètre et par famille de molécules par familles de molécules. Vous trouverez également au paragraphe 7 les graphiques de comparaison des modèles de reproductibilité de chaque méthode, paramètre par paramètre.

4.2.1 HAP

Dans la figure 9 nous avons représenté les modèles de reproductibilité de chaque HAP étudié. Les courbes bleues représentent l'extraction L/L avec analyse en GC/MS et les courbes rouges l'extraction L/L avec une analyse par LC/fluorimétrie.

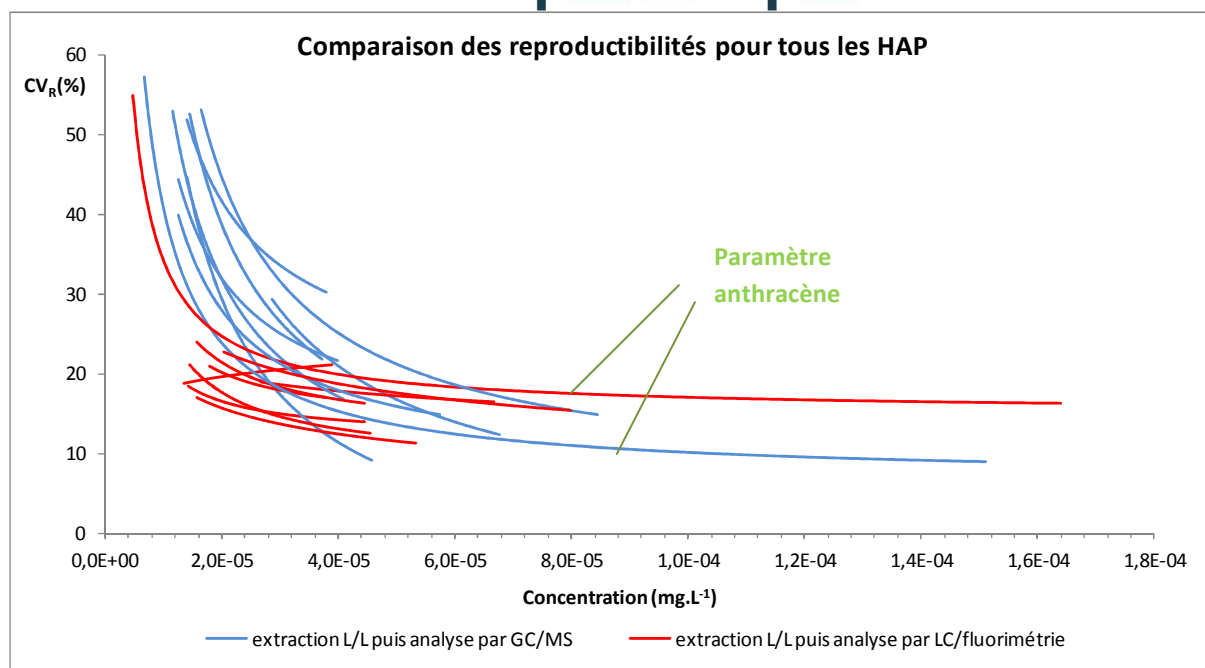


Figure 9 : HAP - Reproductibilités observées par méthode pour tous les paramètres

On constate qu'à l'exception de l'anthracène, les laboratoires ayant utilisé la méthode avec analyse par chromatographie liquide couplée à de la fluorimétrie ont obtenu des coefficients de reproductibilité en moyenne plus faibles. Cette observation est confirmée par l'étude paramètre par paramètre : à l'exception de l'anthracène, à un même niveau de concentration les coefficients de reproductibilité de cette méthode sont meilleurs que ceux obtenus via l'analyse par GC/MS. Cependant, cet écart apparaît statistiquement significatif uniquement pour le benzo[b]fluoranthène et le benzo[g,h,i]pérylène.

La figure 10 reprend les courbes de la figure 9 sans l'anthracène. La tendance des résultats obtenus par LC/fluorimétrie à être plus reproductibles y apparaît plus nettement encore, particulièrement pour les niveaux de concentrations les plus bas.

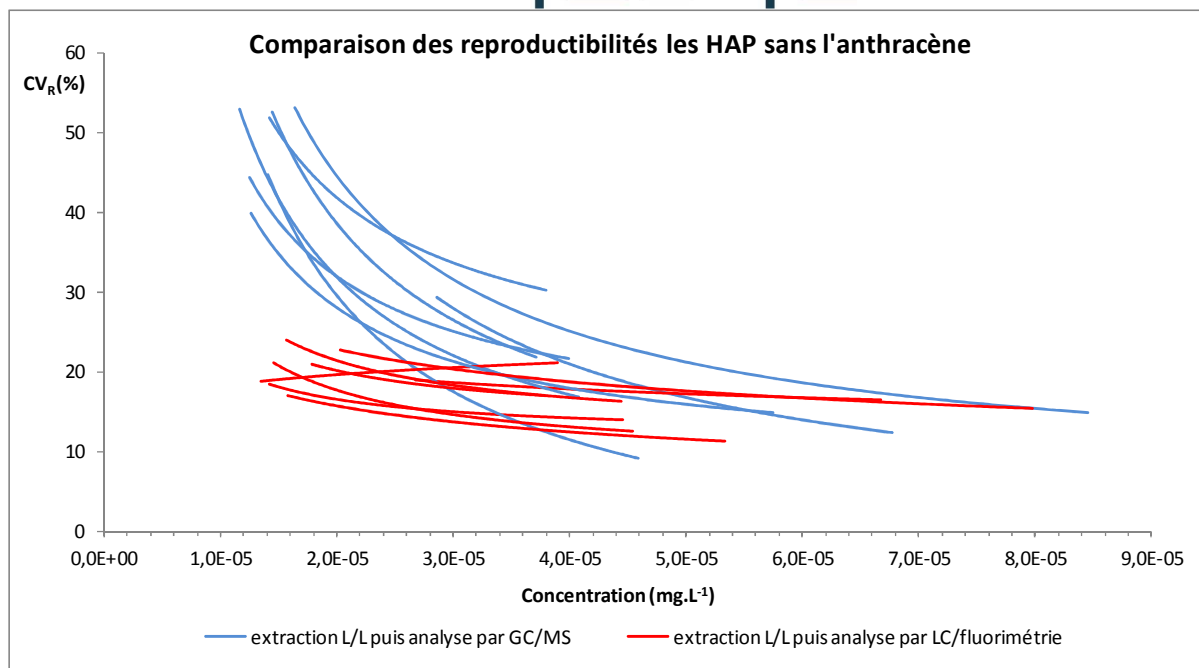


Figure 10 : HAP à l'exception de l'anthracène : Reproductibilités observées par méthode

4.2.2 BTX

Nous avons ensuite comparé les courbes de reproductibilité par méthode pour les BTX.

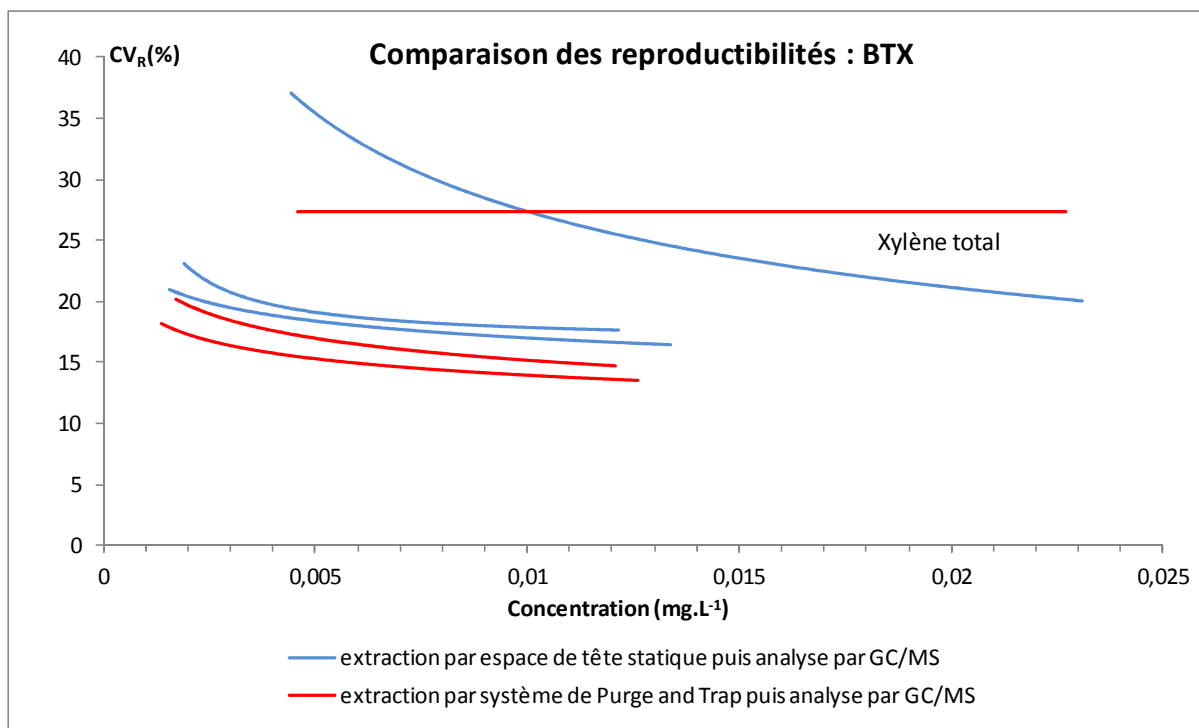


Figure 11 : BTX - Modèles de reproductibilité par méthode pour tous les paramètres

Il apparaît pour cette famille de molécules que le xylène total est bien différencié du benzène et du toluène. Ces deux derniers présentent des modèles très similaires, tandis que le xylène, qui se situe sur une gamme de concentration beaucoup plus étendue, présente des modèles différents avec des CVR plus élevés. Pour le benzène et le toluène, la reproductibilité des analyses en espace de tête statique a tendance à être moins bonne que celle des analyses par un système « purge and trap », mais les écarts ne sont pas réellement significatifs.

4.2.3 PCB

Concernant les PCB, aucun écart significatif n'a été détecté entre les modèles de reproductibilité paramètre par paramètre. On peut d'ailleurs constater sur la figure 12: les modèles semblent suivre des courbes relativement similaires selon la méthode, et ce pour tous les paramètres.

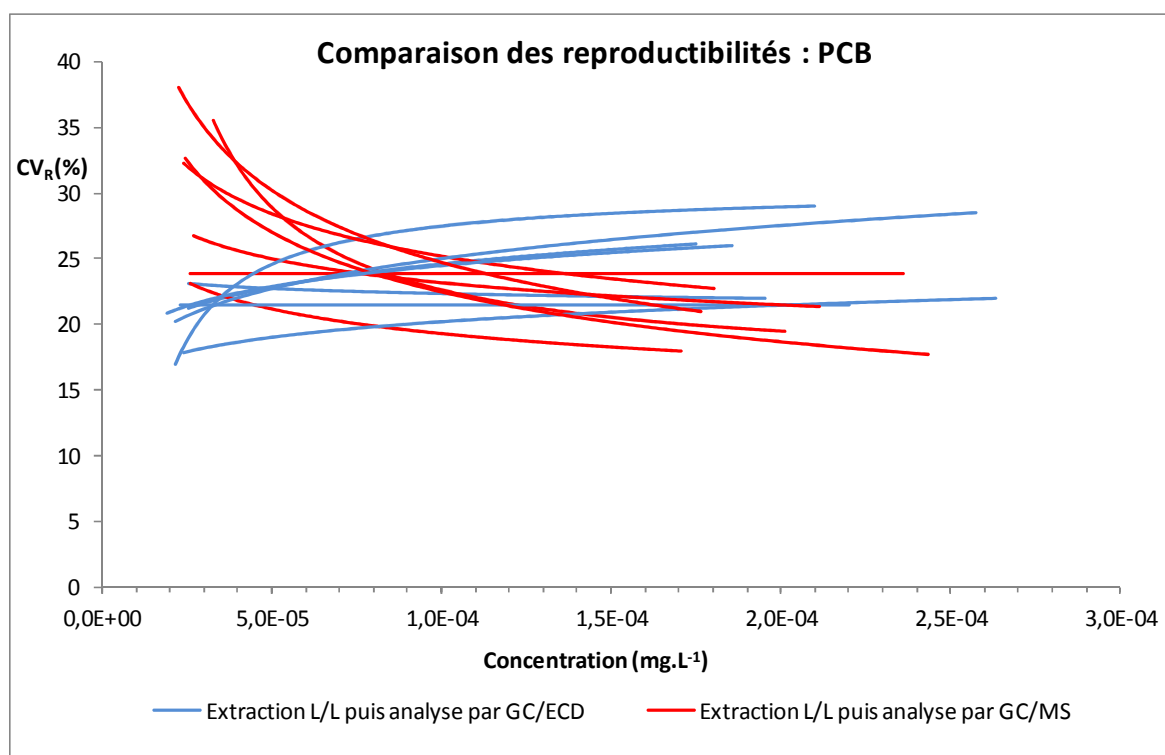


Figure 12 : PCB - Comparaison des modèles de reproductibilité pour tous les paramètres

4.2.4 Organochlorés

Pour les organochlorés aucun écart significatif n'apparaît entre la reproductibilité des méthodes étudiées (Extraction L/L et GC/MS – Extraction L/L et GC/ECD). De même, aucune tendance globale ne ressort de l'examen des modèles de reproductibilité.

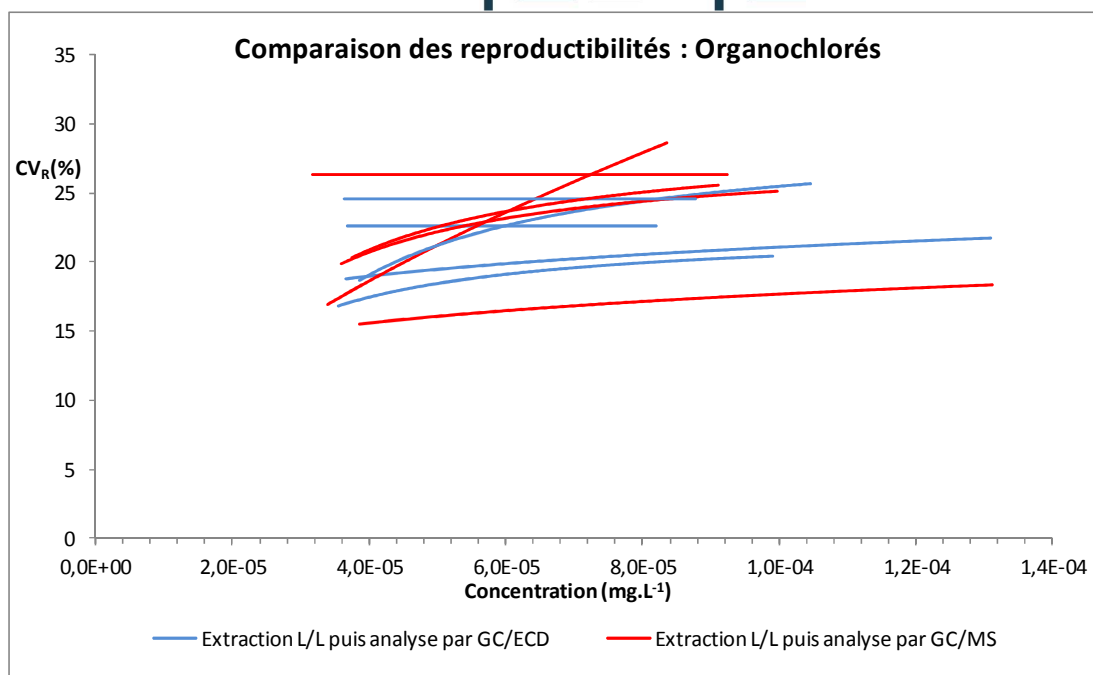


Figure 13 : Organochlorés - Comparaison des reproductibilités pour tous les paramètres

4.2.5 OHV

Pour les OHV, des écarts de reproductibilité ont été observés pour 4 paramètres sur 7 étudiés (dichlorobromométhane, chloroforme, tétrachloroéthylène et trichloroéthylène). Dans tous les cas les résultats sont plus reproductibles avec un système Purge and Trap qu'avec un système par espace de tête statique. En examinant le graphique des modèles de reproductibilité tous paramètres confondus (exception faite du 1,2-dichloroéthane qui est dans une gamme de concentration nettement plus élevée que celle des autres paramètres, et qui n'est donc pas comparable graphiquement) il y a effectivement une tendance à avoir des reproductibilités meilleures en Purge and Trap et par GC/MS pour cette famille de paramètres (courbes vertes). A noter toutefois que nous disposons de beaucoup moins de données pour les calculs associés à cette méthode que pour les deux autres.

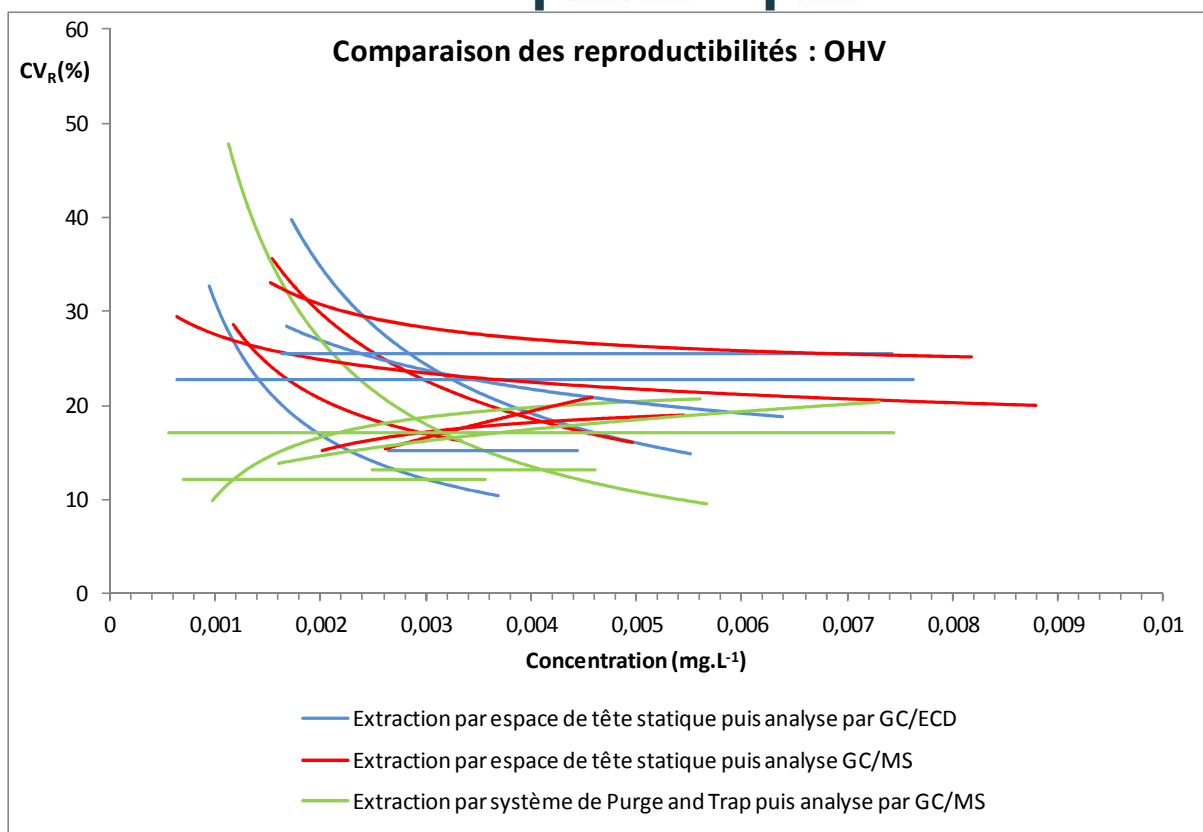


Figure 14 : OHV - Comparaison des reproductibilités pour tous les paramètres, à l'exception du 1,2-dichloroéthane

4.2.6 Urées substituées

Il semble que la méthode avec analyse par LC/DAD permette aux laboratoires d'obtenir des reproductibilités meilleures que celles des laboratoires ayant mis en œuvre la méthode avec analyse par LC/MS/MS, même si l'écart apparaît significatif uniquement pour l'isoproturon.

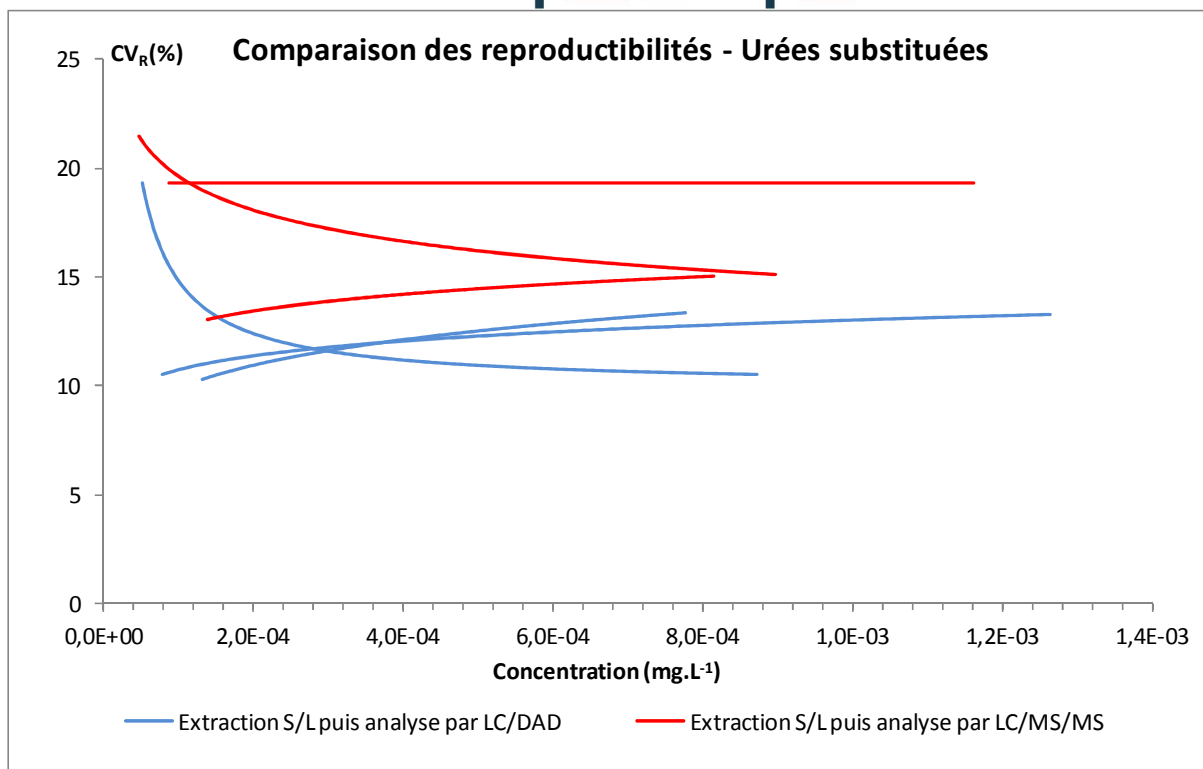


Figure 15 : Urées substituées - Comparaison des reproductibilités pour tous les paramètres

5. Conclusion

Cette étude a montré que l'équivalence des méthodes d'analyse pour le dosage des micropolluants organiques n'est pas la règle générale. Le tableau 9 ci-dessous résume l'information obtenue lors de ce travail.

	Ecarts en termes de justesse (relative)	Ecarts en termes de reproductibilité
HAP : <u>Méthode 1/</u> : extraction L/L puis analyse par LC/fluorimétrie <u>Méthode 5/</u> : extraction L/L puis analyse par GC/MS	Ecart de 8% entre la méthode 5/ et la méthode 1/ (résultats plus élevés pour la méthode 1/)	Anthracène : méthode 1/ : CVR% ≈20% méthode 5/ : CVR% ≈10% En dessous de 40 ng.L ⁻¹ , la reproductibilité se dégrade rapidement à l'identique pour les deux méthodes <hr/> Autres HAP : méthode 1/ : CVR% ≈17,5% méthode 5/ : constante dégradation. CVR% passe de 17,5% en haut de gamme (50ng.L ⁻¹) à 45% en bas de gamme (15 ng.L ⁻¹).
BTX : <u>Méthode 3/</u> : extraction par espace de tête statique puis analyse par GC/ECD <u>Méthode 4/</u> : extraction par espace de tête statique puis analyse par GC/MS <u>Méthode 6/</u> : extraction par un système purge and trap puis analyse par GC	Pas d'écart entre méthodes 4/ et 6/	Benzène et toluène : CVR% ≈20% pour les deux méthodes <hr/> Xylène total : CVR% ≈27,5% pour les deux méthodes
PCB : <u>Méthode 1/</u> : extraction L/L puis analyse par GC/ECD <u>Méthode 2/</u> : extraction L/L puis analyse par GC/MS	Ecart de 6% entre la méthode 1/ et la méthode 2/ (résultats plus élevés pour la méthode 2/)	CVR% ≈23% sans écart entre méthodes
Organochlorés : <u>Méthode 1/</u> : extraction L/L puis analyse par GC/ECD <u>Méthode 2/</u> : extraction L/L puis analyse par GC/MS	Heptachlorépoxyde : Pas d'écart entre méthodes 1/ et 2/ <hr/> Autres organochlorés : Ecart de 3% entre la méthode 1/ et la méthode 2/ (résultats plus élevés pour la méthode 2/)	CVR% ≈ 22% sans écart entre méthodes

Tableau 9 : Synthèse des résultats de cette étude (partie 1/2)

	Ecarts en termes de justesse (relative)	Ecarts en termes de reproductibilité
<p>OHV : <u>Méthode 5/</u> : extraction par espace de tête statique puis analyse par GC/ECD <u>Méthode 6/</u> : extraction par espace de tête statique puis analyse par GC/MS <u>Méthode 9/</u> : extraction par un système purge and trap puis analyse par GC/MS</p>	<p>Trichloroéthylène : Ecart de 8% entre la méthode 6/ et les méthodes (comparables) 5/ et 9/ (résultats plus bas pour la méthode 6/)</p> <p>Tétrachloroéthylène : Pas d'écart entre méthodes 5/, 6/ et 9/</p> <p>Bromoforme : Ecarts importants entre méthodes :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ 10% entre 5/ et 6/ (résultats plus élevés pour 5/) ➤ 7% entre 6/ et 9/ (résultats plus élevés pour 6/) ➤ 16% entre 5/ et 9/ (résultats plus élevés pour 5/) <p>Autres OHV : Ecart de 9% entre la méthode 9/ et les méthodes (comparables) 5/ et 6/ (résultats plus bas pour 9/)</p>	<p>Globalement : Méthodes 5/ et 6/ (globalement comparables) : CVR% ≈ 22,5% Méthode 9/ : CVR% ≈ 15%</p> <p>Avec quelques particularités selon les molécules</p> <p>A noter que 1,2-dichloroéthane se situe dans une gamme de concentration très différente de celle des autres OHV</p>
<p>Urées substituées : <u>Méthode 2/</u> : extraction L/L puis analyse par LC/DAD <u>Méthode 10/</u> : extraction S/L puis analyse par LC/DAD <u>Méthode 13/</u> : extraction S/L puis analyse par LC/MS/MS</p>	<p>Pas d'écart entre méthodes 10/ et 13/</p>	<p>Méthode 10/ : CVR% ≈ 12,5% Méthode 13/ : CVR% ≈ 17,5%</p>

Tableau 10 : Synthèse des résultats de cette étude (partie 2/2)



Pour les organochlorés et les PCB les résultats obtenus par GC/MS ont tendance à être plus élevés que ceux obtenus par GC/ECD. Cependant, ces écarts apparaissent significatifs uniquement pour quelques PCB. La reproductibilité des deux méthodes est comparable. Pour les OHV et les BTX, les résultats obtenus par espace de tête statique sont moins reproductibles que ceux obtenus par purge and trap. Nous avons également observé que les résultats obtenus par espace de tête statique étaient en moyenne plus élevés que ceux obtenus par purge and trap pour plusieurs OHV. Pour les HAP (exception faite de l'anthracène), la reproductibilité des résultats est meilleure lorsque les laboratoires utilisent la LC/fluorimétrie que lorsqu'ils utilisent la GC/MS. Il y a également une tendance à avoir des résultats plus élevés en LC/fluorimétrie qu'en GC/MS. Enfin, pour les urées les résultats en LC/DAD sont plus reproductibles que ceux obtenus par LC/MS/MS, même si l'écart est significatif uniquement pour l'isoproturon.

Au vue de ces écarts, l'utilisateur final des résultats doit avoir conscience que deux résultats obtenus par deux méthodes d'analyses ne seront pas forcément comparables. Au niveau de la justesse, les méthodes ayant tendance à donner des résultats plus élevés déplaceront le risque « du côté du pollueur ». En effet, dans cette situation il y a un peu plus de risques de classer comme « non conforme » un échantillon par erreur. A l'inverse avec une méthode donnant des résultats plus bas cela augmentera le risque de juger un échantillon conforme par erreur. C'est alors sur l'environnement ou le consommateur que le risque est rejeté. L'idéal serait bien sûr de savoir quelle méthode est la plus juste. Malheureusement, lors de la production des données exploitées pour cette étude nous ne disposons pas encore des informations nécessaires au calcul de l'incertitude sur les valeurs ciblées par dopage lors de la fabrication des matériaux. C'est le cas lors des essais récents, et une reprise de ce travail dans le futur nous permettra d'avoir un élément de comparaison pour aborder la justesse « absolue » des méthodes.

En ce qui concerne les écarts de reproductibilité, en revanche, l'utilisateur des résultats d'analyse préférera sans doute aller vers les méthodes donnant des résultats plus reproductibles pour diminuer l'incertitude de mesure. Rappelons toutefois qu'une méthode avec une incertitude de mesure plus grande n'est pas forcément obsolète. Tout dépend de l'utilisation que l'on veut faire des données. Une méthode de mesure avec une incertitude plus grande, mais qui reste acceptable au vue de l'utilisation des données et avec un coût plus faible, pourra mieux convenir que la méthode plus exacte mais généralement plus chère.

6. Tableaux de comparaison des justesses relatives, paramètre par paramètre

6.1 HAP

Paramètre	Méthode	Significativité des écarts		Effectif Moyen	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
		Extraction L/L et LC/Fluorimétrie	Extraction L/L et GC/MS				
Fluoranthène	Extraction L/L et LC/Fluorimétrie	-	non	32,1	0,998	1,029	1,060
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	8,9	0,940	0,971	1,002
Benzo[b] fluoranthène	Extraction L/L et LC/Fluorimétrie	-	OUI	32,2	1,013	1,041	1,069
	Extraction L/L et GC/MS	OUI	-	8,8	0,931	0,959	0,987
Benzo[k] fluoranthène	Extraction L/L et LC/Fluorimétrie	-	non	32,2	0,999	1,031	1,063
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	8,8	0,937	0,969	1,001
Benzo[a] pyrène	Extraction L/L et LC/Fluorimétrie	-	OUI	32,2	1,013	1,049	1,085
	Extraction L/L et GC/MS	OUI	-	8,9	0,915	0,951	0,987
Benzo[g,h,i] pérylène	Extraction L/L et LC/Fluorimétrie	-	OUI	32,2	1,015	1,079	1,144
	Extraction L/L et GC/MS	OUI	-	8,9	0,856	0,921	0,985
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	Extraction L/L et LC/Fluorimétrie	-	non	32,1	0,931	1,002	1,073
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	8,9	0,927	0,998	1,069
Anthracène	Extraction L/L et LC/Fluorimétrie	-	non	28,3	0,956	1,019	1,082
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	8,9	0,918	0,981	1,044
Benzo[a] anthracène	Extraction L/L et LC/Fluorimétrie	-	non	28,3	0,995	1,029	1,063
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	8,9	0,937	0,971	1,005
Dibenzo[a,h] anthracène	Extraction L/L et LC/Fluorimétrie	-	OUI	28,2	1,036	1,094	1,152
	Extraction L/L et GC/MS	OUI	-	8,9	0,848	0,906	0,964

Tableau 11 : justesses relatives des HAP

6.2 BTX

Paramètre	Méthode	Significativité des écarts		Effectif Moyen	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
		Espace de tête statique et GC/MS	Purge and Trap et GC/MS				
Benzène	Espace de tête statique et GC/MS	-	non	24,8	0,989	1,007	1,026
	Purge and Trap et GC/MS	non	-	9,6	0,974	0,993	1,011
Toluène	Espace de tête statique et GC/MS	-	non	24,6	0,979	0,997	1,015
	Purge and Trap et GC/MS	non	-	8,9	0,985	1,003	1,021
Xylène total	Espace de tête statique et GC/MS	-	non	24,5	0,979	1,001	1,023
	Purge and Trap et GC/MS	non	-	8,8	0,977	0,999	1,021

Tableau 12 : justesses relatives des BTX

6.3 PCB

Paramètre	Méthode	Significativité des écarts		Effectif Moyen	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
		Extraction L/L et GC/ECD	Extraction L/L et GC/MS				
Congénère 28	Extraction L/L et GC/ECD	-	OUI	22,6	0,921	0,949	0,978
	Extraction L/L et GC/MS	OUI	-	17,6	1,022	1,051	1,080
Congénère 52	Extraction L/L et GC/ECD	-	non	22,6	0,974	0,992	1,011
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	17,6	0,989	1,008	1,026
Congénère 101	Extraction L/L et GC/ECD	-	non	22,5	0,974	0,988	1,001
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	17,6	0,999	1,012	1,026
Congénère 118	Extraction L/L et GC/ECD	-	OUI	22,3	0,960	0,978	0,997
	Extraction L/L et GC/MS	OUI	-	17,6	1,003	1,022	1,040
Congénère 138	Extraction L/L et GC/ECD	-	non	22,6	0,961	0,982	1,004
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	17,6	0,996	1,018	1,039
Congénère 153	Extraction L/L et GC/ECD	-	OUI	22,6	0,953	0,970	0,987
	Extraction L/L et GC/MS	OUI	-	17,6	1,013	1,030	1,047
Congénère 180	Extraction L/L et GC/ECD	-	OUI	22,6	0,940	0,958	0,976
	Extraction L/L et GC/MS	OUI	-	17,6	1,024	1,042	1,060

Tableau 13 : justesses relatives des PCB

6.4 Organochlorés

Paramètre	Méthode	Significativité des écarts		Effectif Moyen	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
		Extraction L/L et GC/ECD	Extraction L/L et GC/MS				
Dieldrine	Extraction L/L et GC/ECD	-	non	20,6	0,976	0,990	1,004
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	14,7	0,996	1,010	1,024
Aldrine	Extraction L/L et GC/ECD	-	non	20,6	0,971	0,987	1,002
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	14,7	0,998	1,013	1,029
Lindane	Extraction L/L et GC/ECD	-	non	21,2	0,964	0,983	1,002
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	14,3	0,998	1,017	1,036
Heptachlore	Extraction L/L et GC/ECD	-	non	20,6	0,959	0,981	1,004
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	14,4	0,996	1,019	1,041
Heptachlorépoxyde	Extraction L/L et GC/ECD	-	non	20,5	0,995	1,010	1,025
	Extraction L/L et GC/MS	non	-	14,4	0,975	0,990	1,005

Tableau 14 : justesses relatives des organochlorés

6.5 OHV

Paramètre	Méthode	Significativité des écarts			Effectif Moyen	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
		Espace de tête statique et GC/ECD	Espace de tête statique et GC/MS	Purge and Trap et GC/MS				
Dichloro-bromométhane	Espace de tête statique et GC/ECD	-	non	non	10,9	0,940	0,981	1,023
	Espace de tête statique et GC/MS	non	-	OUI	21,2	0,980	1,021	1,062
	Purge and Trap et GC/MS	non	OUI	-	8,5	0,895	0,936	0,977
Bromoforme	Espace de tête statique et GC/ECD	-	OUI	OUI	10,9	1,006	1,050	1,095
	Espace de tête statique et GC/MS	OUI	-	non	21,2	0,910	0,955	1,000
	Purge and Trap et GC/MS	OUI	non	-	8,5	0,844	0,888	0,933

Tableau 15 : justesses relatives des OHV (partie 1/2)

Paramètre	Méthode	Significativité des écarts			Effectif Moyen	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
		Espace de tête statique et GC/ECD	Espace de tête statique et GC/MS	Purge and Trap et GC/MS				
Chloroforme	Espace de tête statique et GC/ECD	-	non	non	11,0	0,935	0,988	1,040
	Espace de tête statique et GC/MS	non	-	non	21,6	0,959	1,012	1,065
	Purge and Trap et GC/MS	non	non	-	8,6	0,875	0,928	0,981
Dibromo- chlorométhane	Espace de tête statique et GC/ECD	-	non	OUI	10,8	0,962	1,012	1,062
	Espace de tête statique et GC/MS	non	-	non	21,2	0,938	0,988	1,039
	Purge and Trap et GC/MS	OUI	non	-	8,5	0,853	0,903	0,953
Tétrachloro- éthylène	Espace de tête statique et GC/ECD	-	non	non	10,9	0,969	1,000	1,030
	Espace de tête statique et GC/MS	non	-	non	21,6	0,967	0,997	1,027
	Purge and Trap et GC/MS	non	non	-	8,6	0,951	0,981	1,011
1,2- dichloroéthane	Espace de tête statique et GC/ECD	-	non	OUI	9,7	0,988	1,010	1,032
	Espace de tête statique et GC/MS	non	-	OUI	21,6	0,975	0,997	1,019
	Purge and Trap et GC/MS	OUI	OUI	-	8,4	0,888	0,910	0,932
Trichloroéthylène	Espace de tête statique et GC/ECD	-	OUI	non	10,9	0,996	1,027	1,059
	Espace de tête statique et GC/MS	OUI	-	OUI	21,6	0,928	0,959	0,991
	Purge and Trap et GC/MS	non	OUI	-	8,6	1,016	1,047	1,079

Tableau 16 : justesses relatives des OHV (partie 2/2)

6.6 Urées substituées

Paramètre	Méthode	Significativité des écarts		Effectif Moyen	Limite inférieure	Justesse relative	Limite supérieure
		Extraction S/L et LC/DAD	Extraction S/L et LC/MS/MS				
Isoproturon	Extraction S/L et LC/DAD	-	non	12,4	0,965	0,984	1,003
	Extraction S/L et LC/MS/MS	non	-	10,8	0,997	1,016	1,035
Diuron	Extraction S/L et LC/DAD	-	non	12,1	0,985	1,002	1,019
	Extraction S/L et LC/MS/MS	non	-	10,4	0,981	0,998	1,015
Chlortoluron	Extraction S/L et LC/DAD	-	non	11,9	0,978	0,998	1,018
	Extraction S/L et LC/MS/MS	non	-	10,8	0,982	1,002	1,022

Tableau 17 : justesses relatives des urées substituées

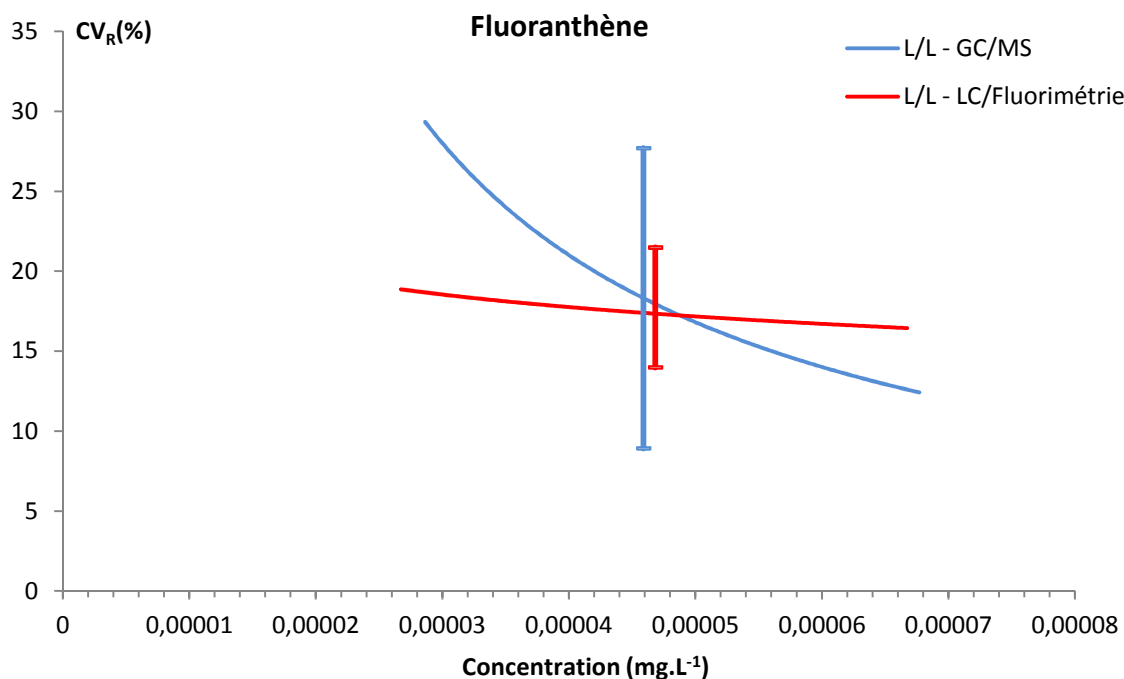
7. Graphiques de comparaison des reproductibilités, paramètre par paramètre

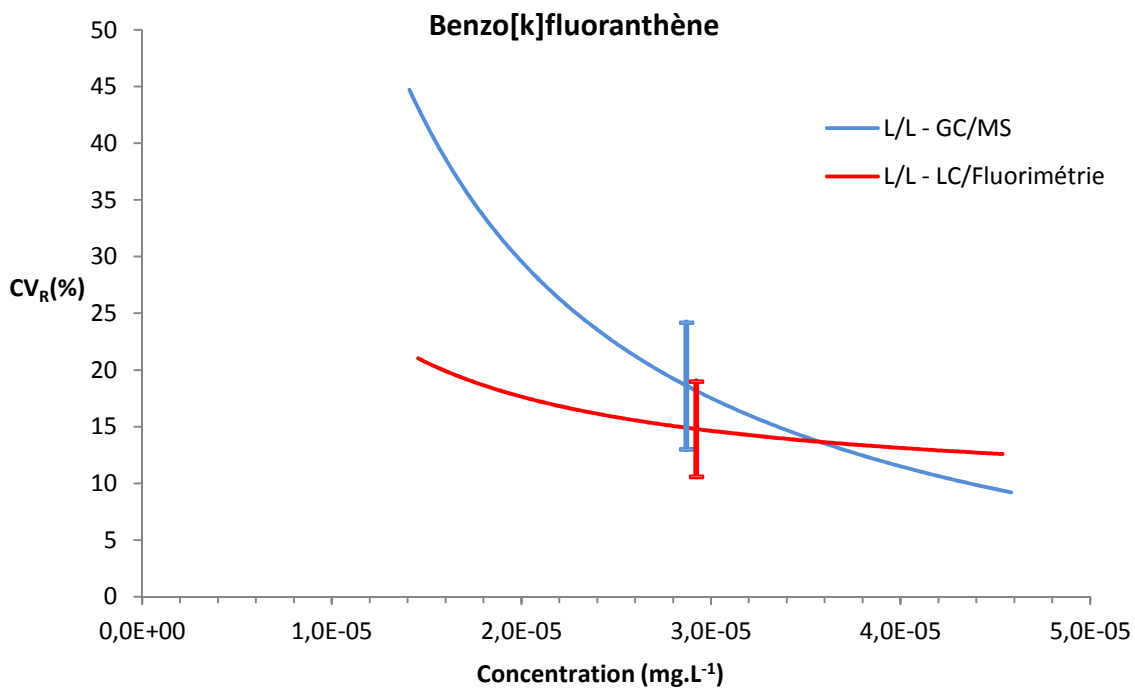
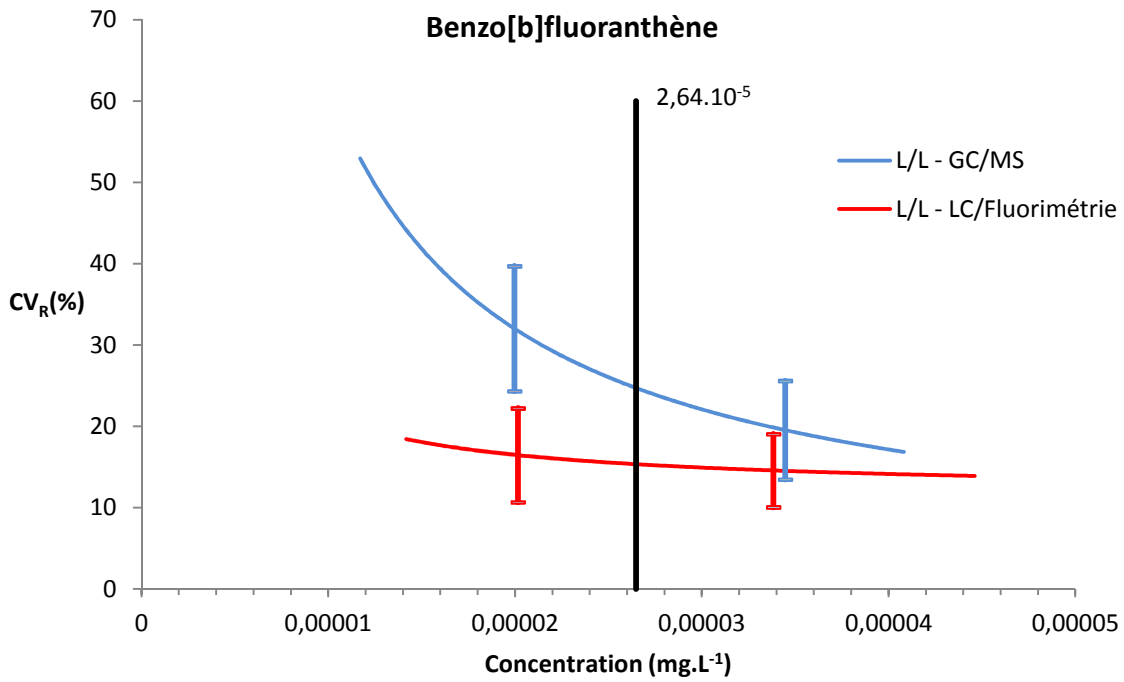
Vous trouverez dans les pages suivantes les graphiques de comparaison des reproductibilités pour chaque paramètre (voir paragraphe « Comparaison des reproductibilités par intervalles de confiance » pour l'interprétation de ces graphiques).

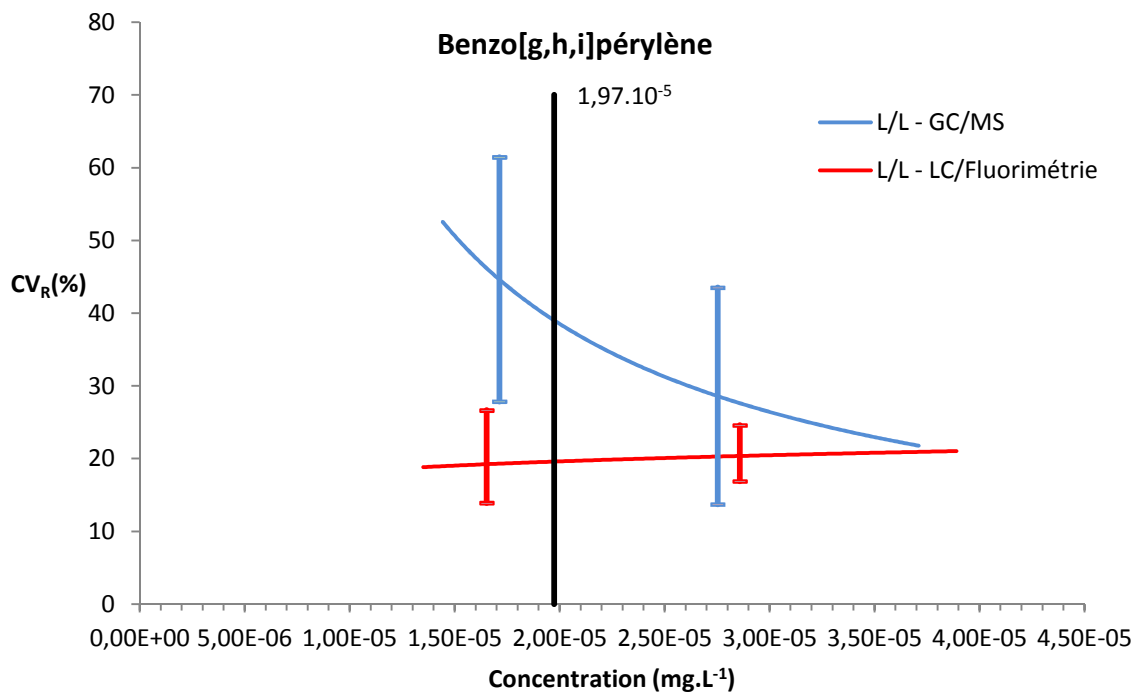
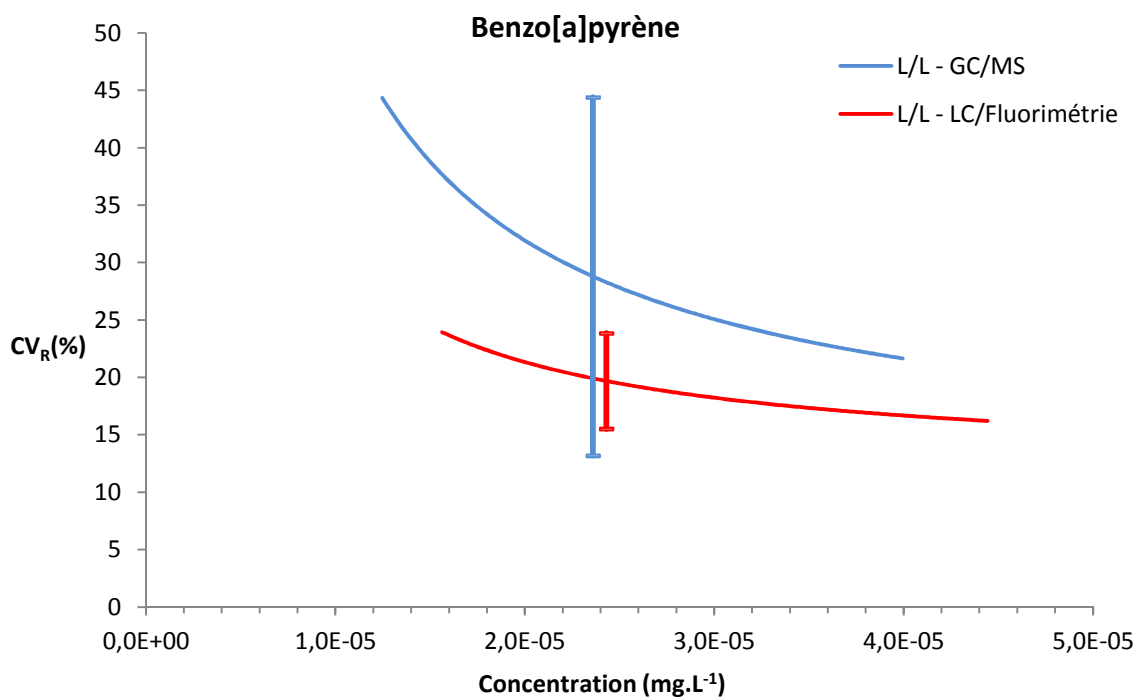
Nous avons mis en évidence des écarts de reproductibilité entre méthodes pour les paramètres suivants :

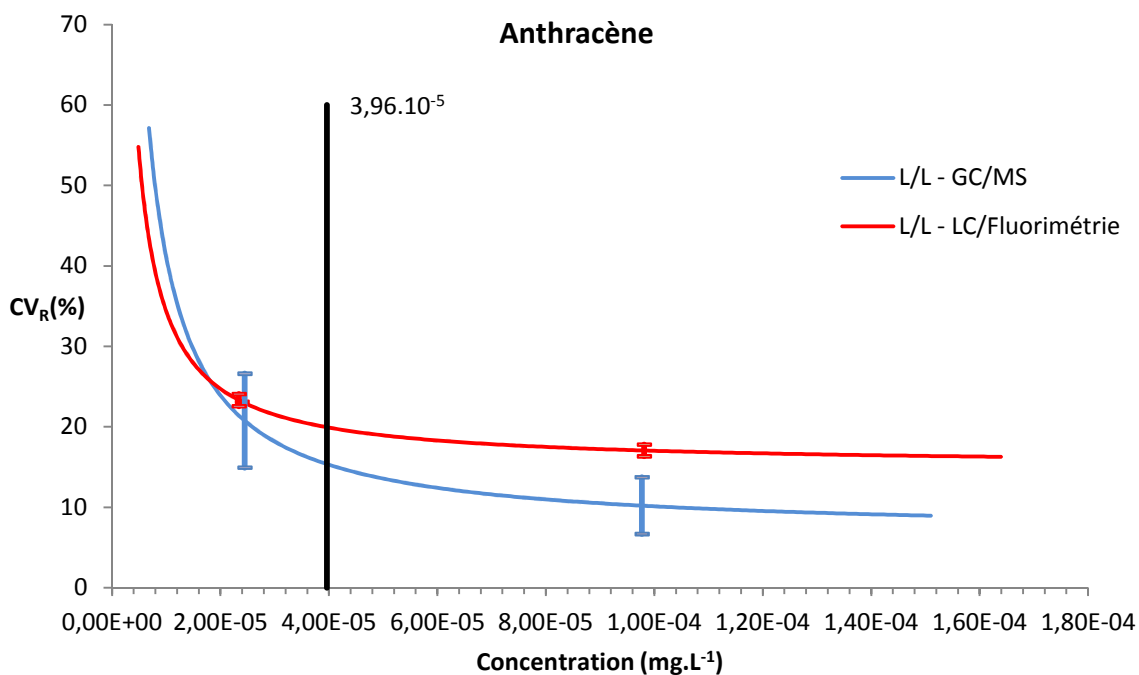
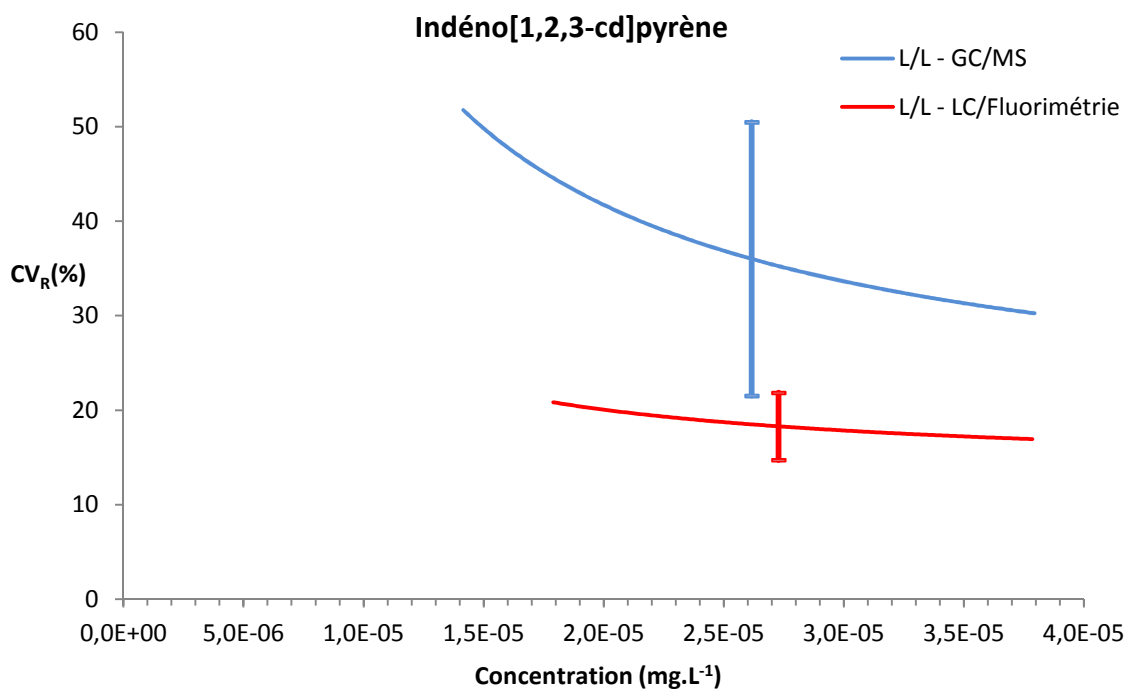
- Benzo[b]fluoranthène
- Benzo[g,h,i]pérylène
- Anthracène
- Dichlorobromométhane
- Chloroforme
- Trichloroéthylène
- Isoproturon

7.1 HAP

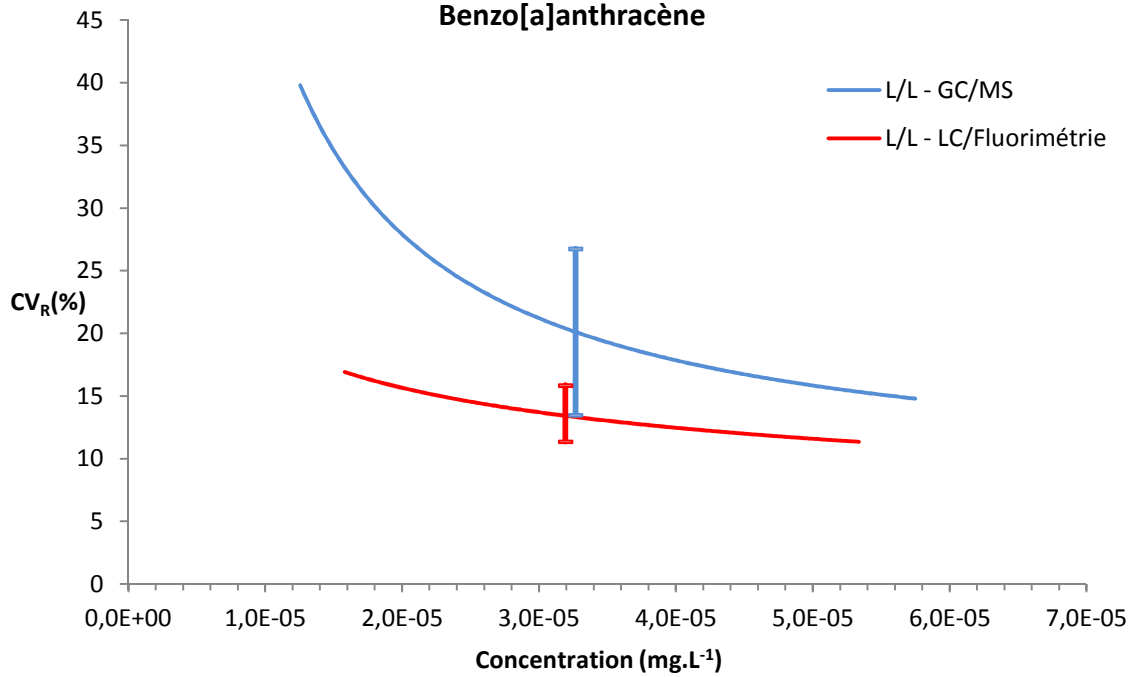




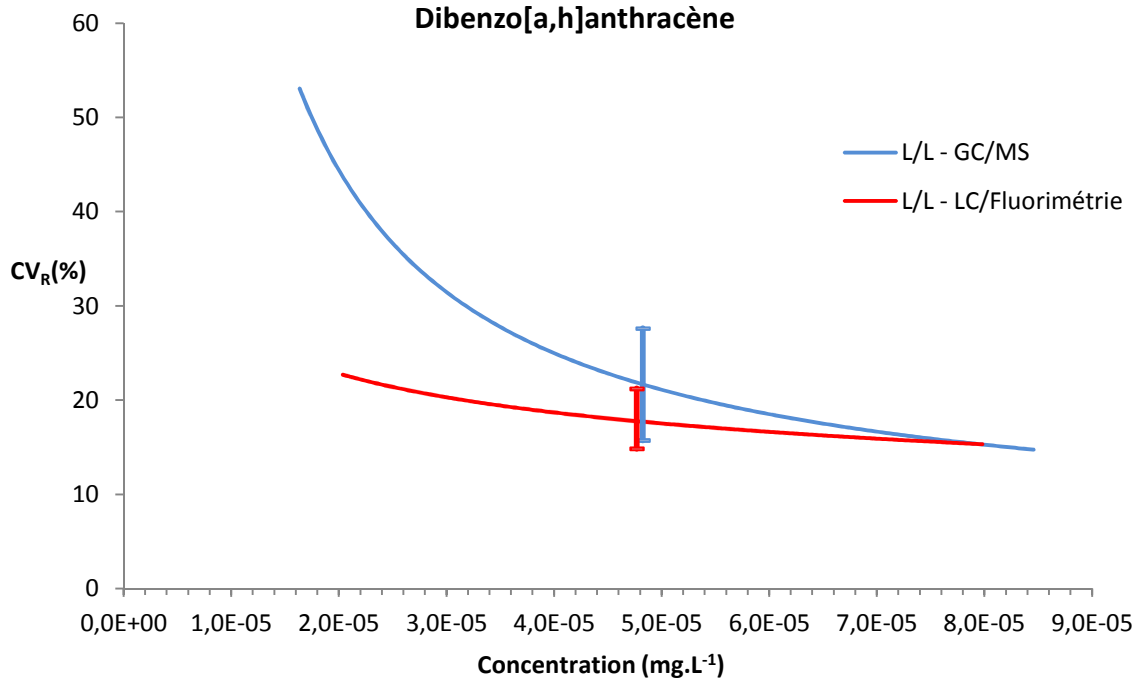




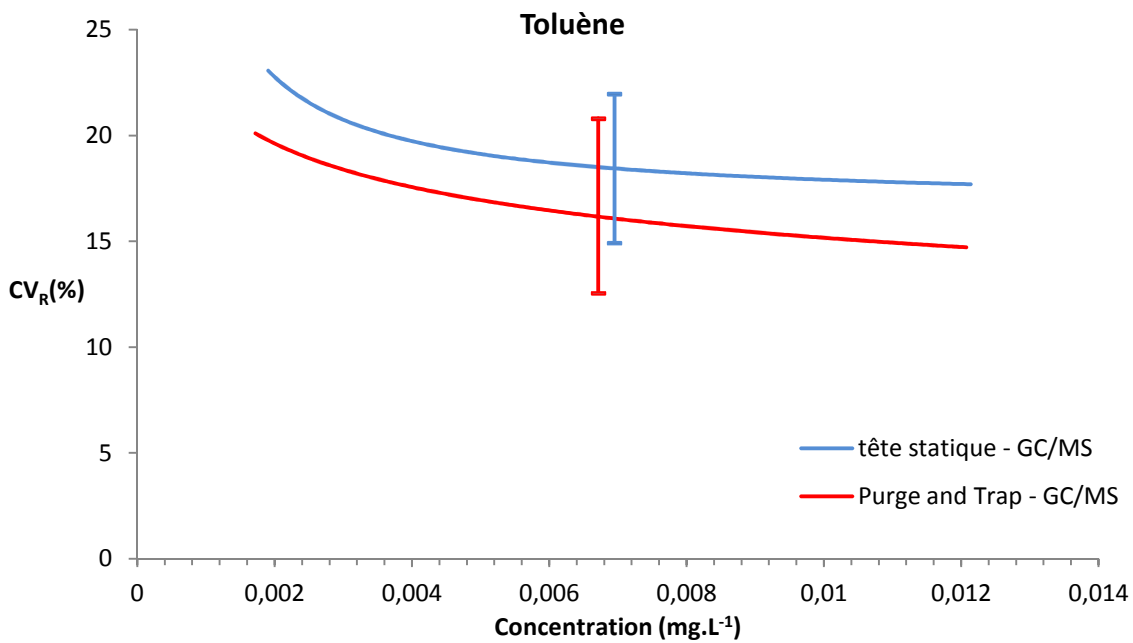
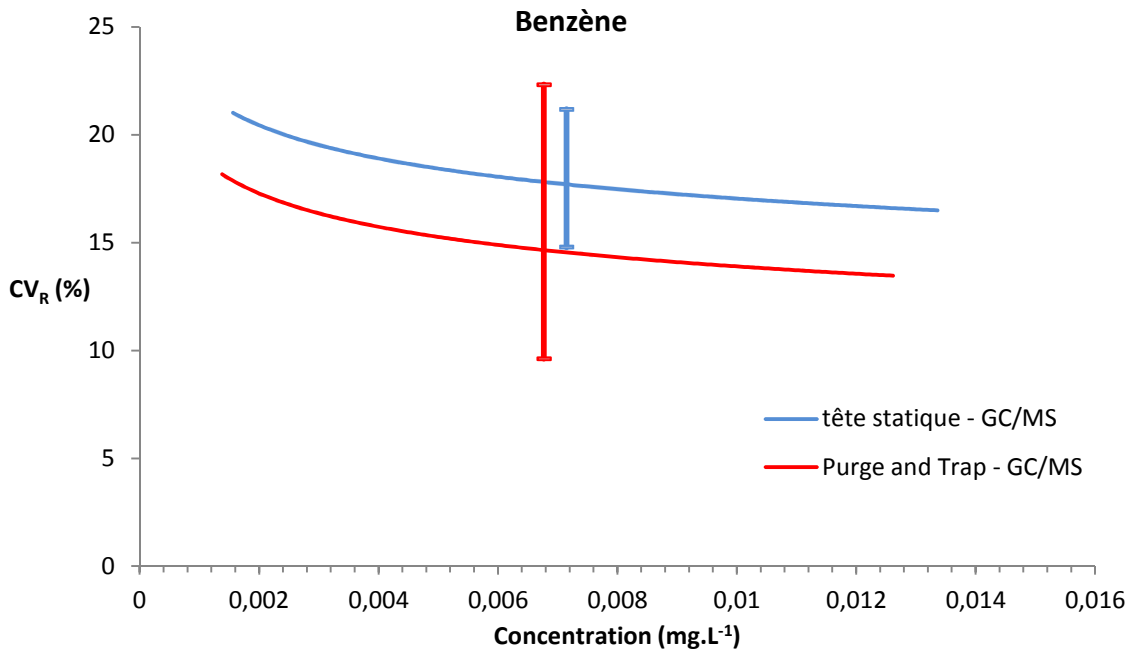
Benzo[a]anthracène



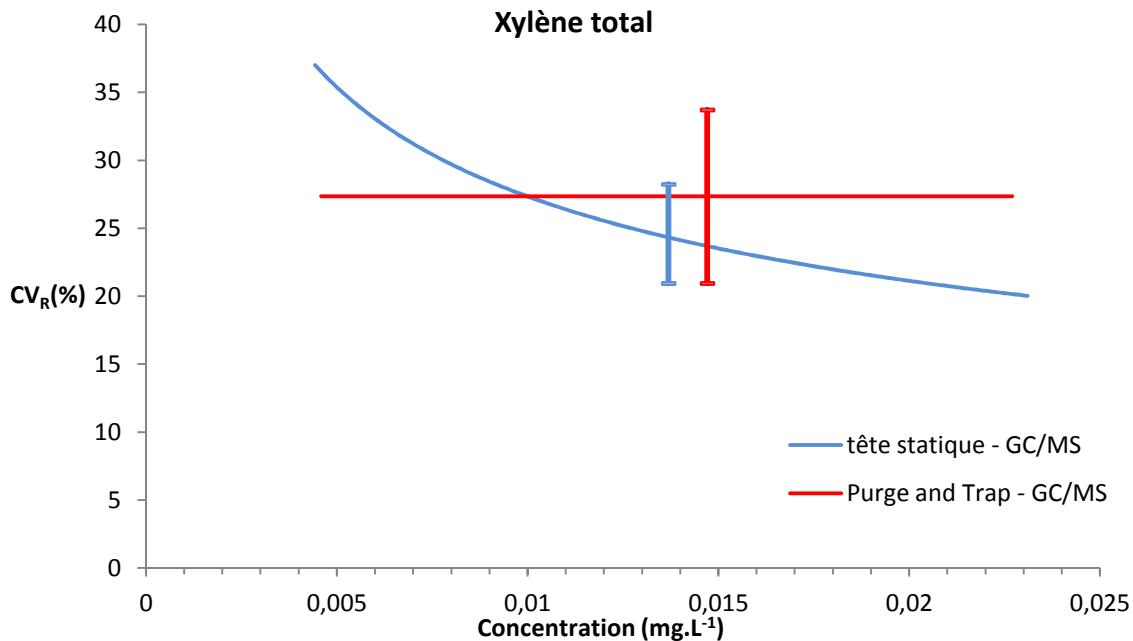
Dibenzo[a,h]anthracène



7.2 BTX

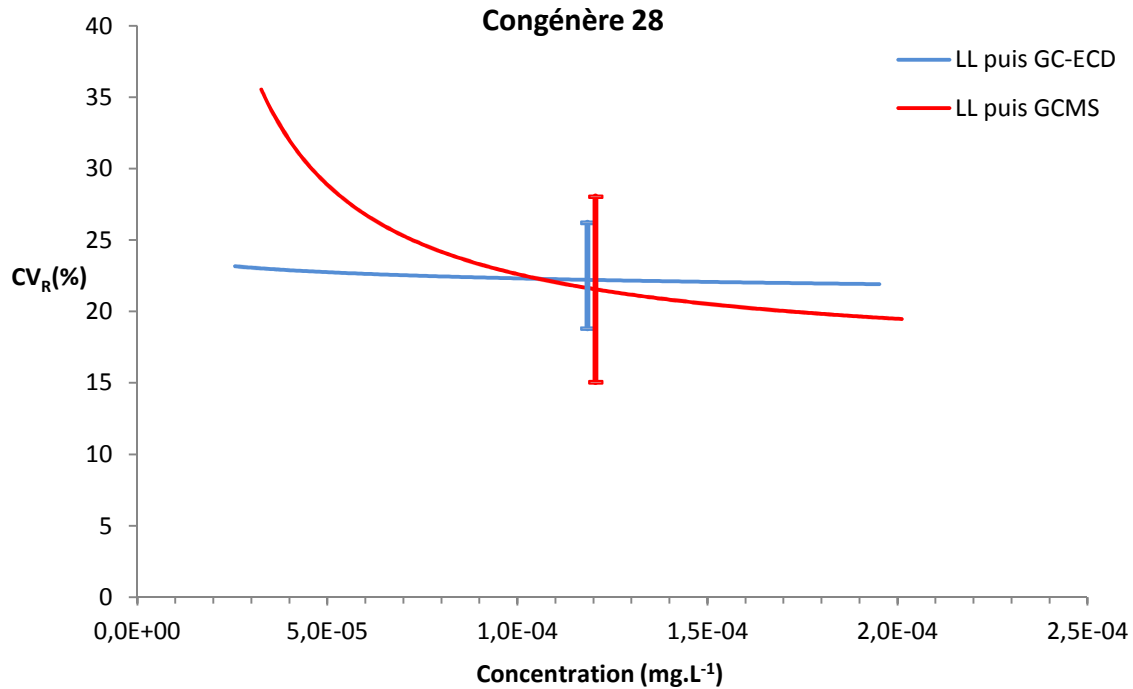


Xylène total

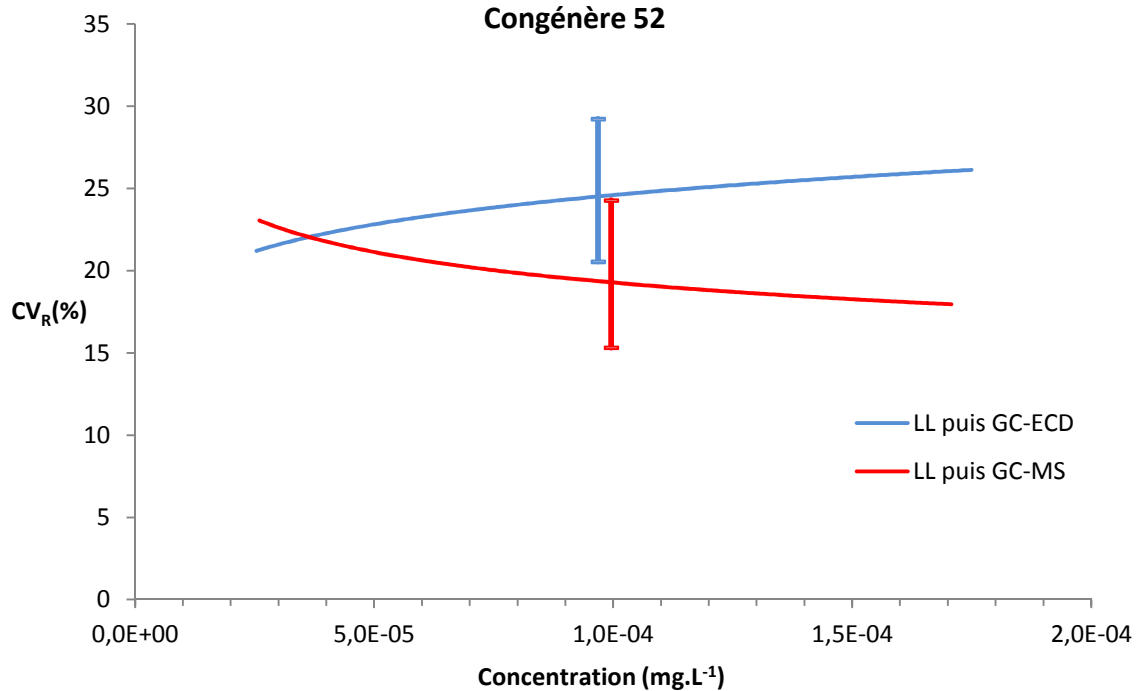


7.3 PCB

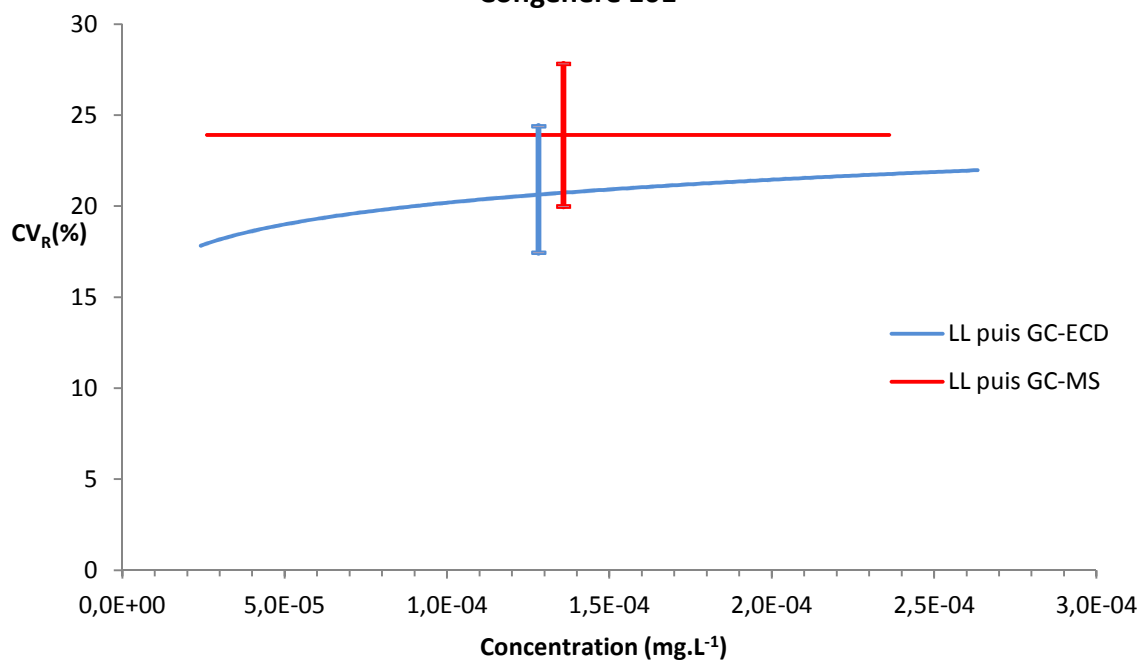
Congénère 28



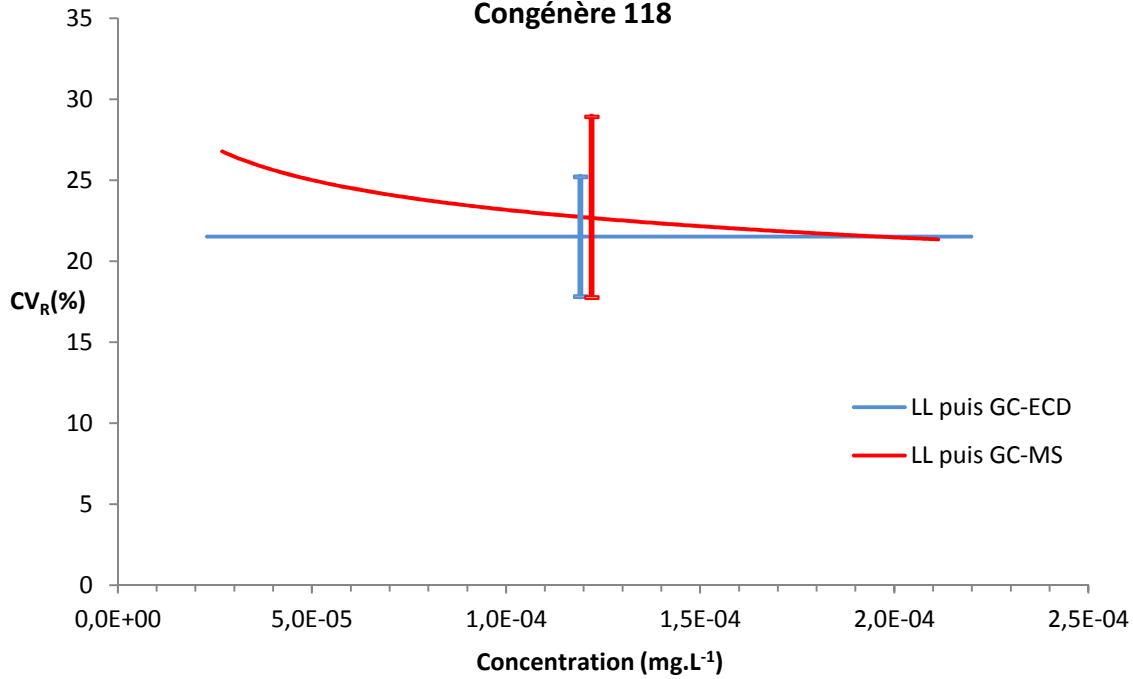
Congénère 52



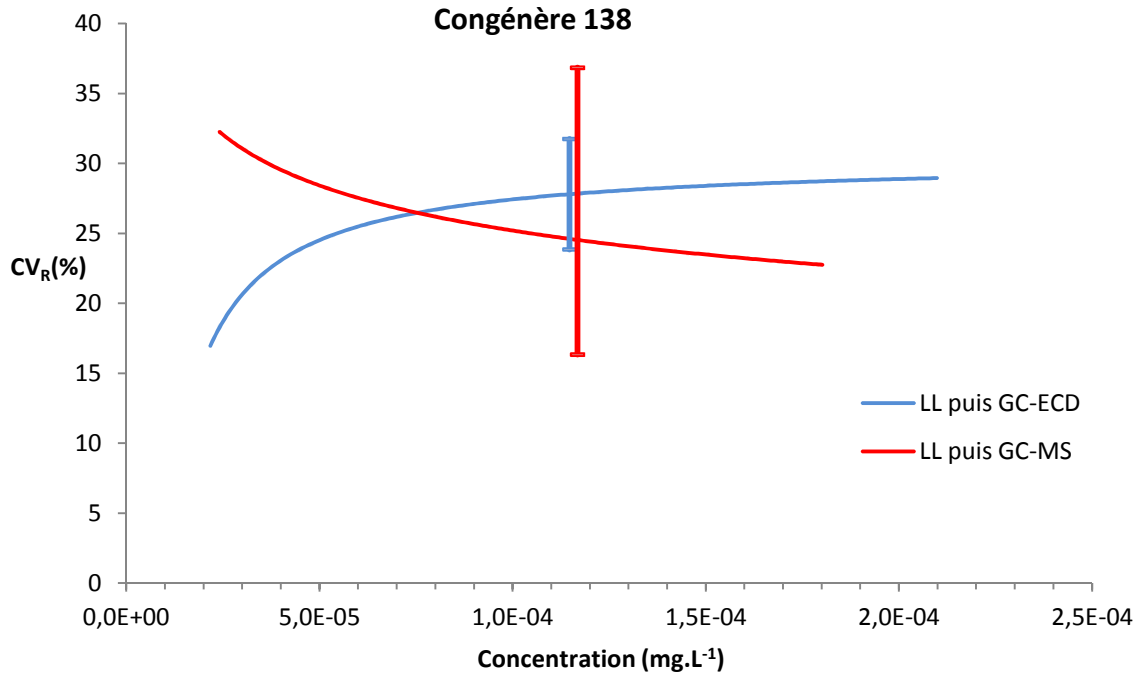
Congénère 101



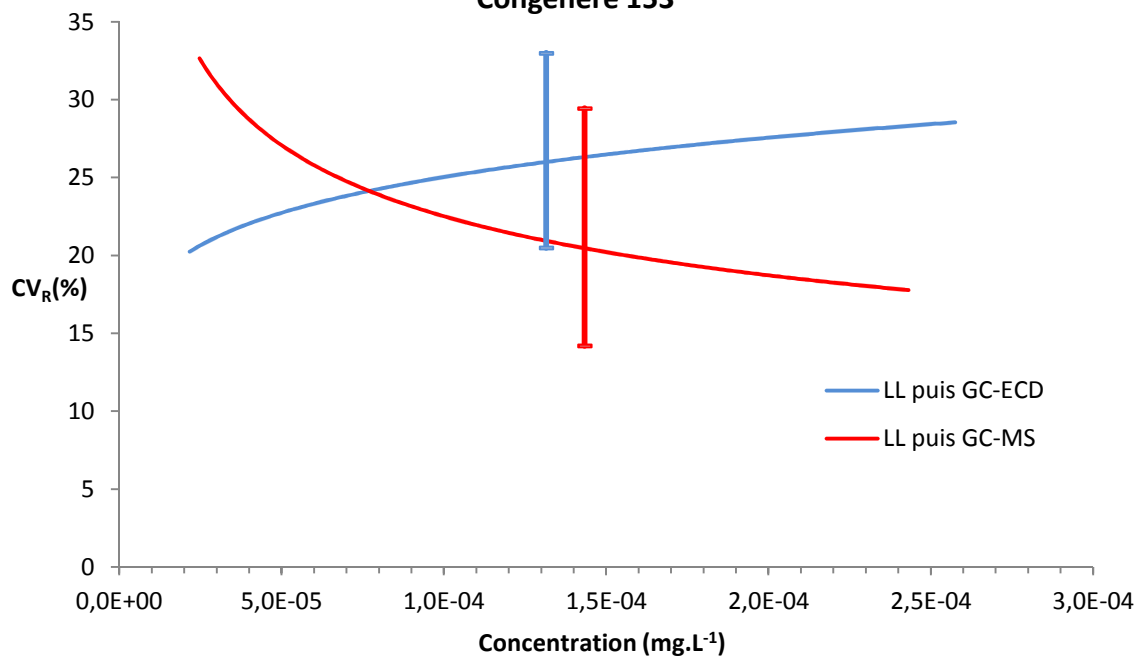
Congénère 118



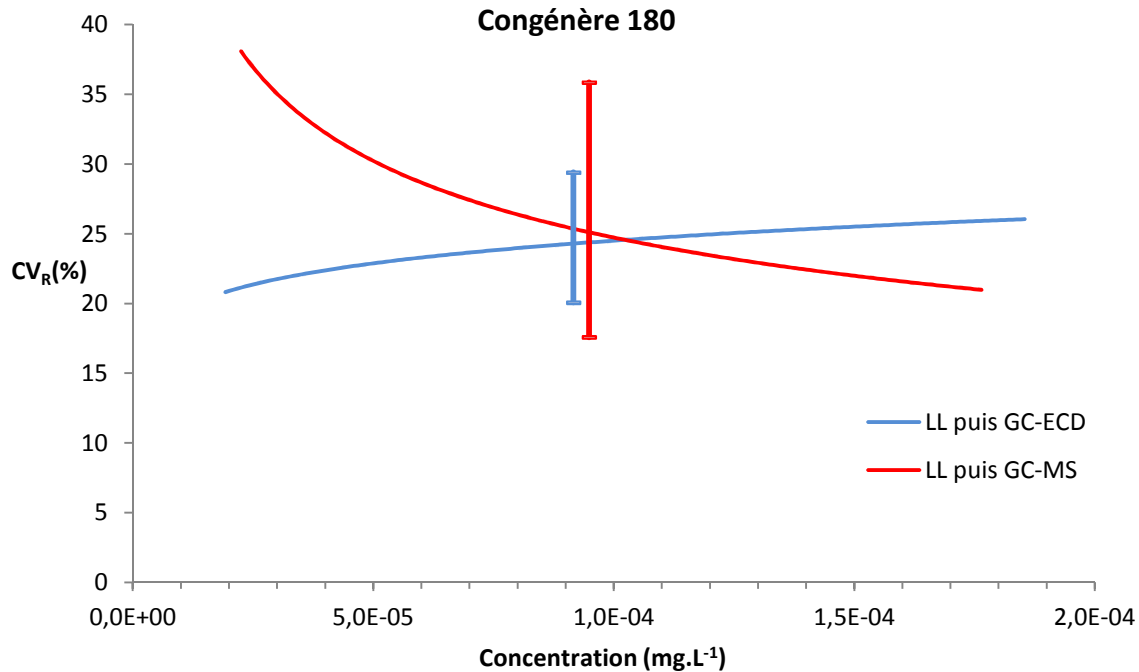
Congénère 138



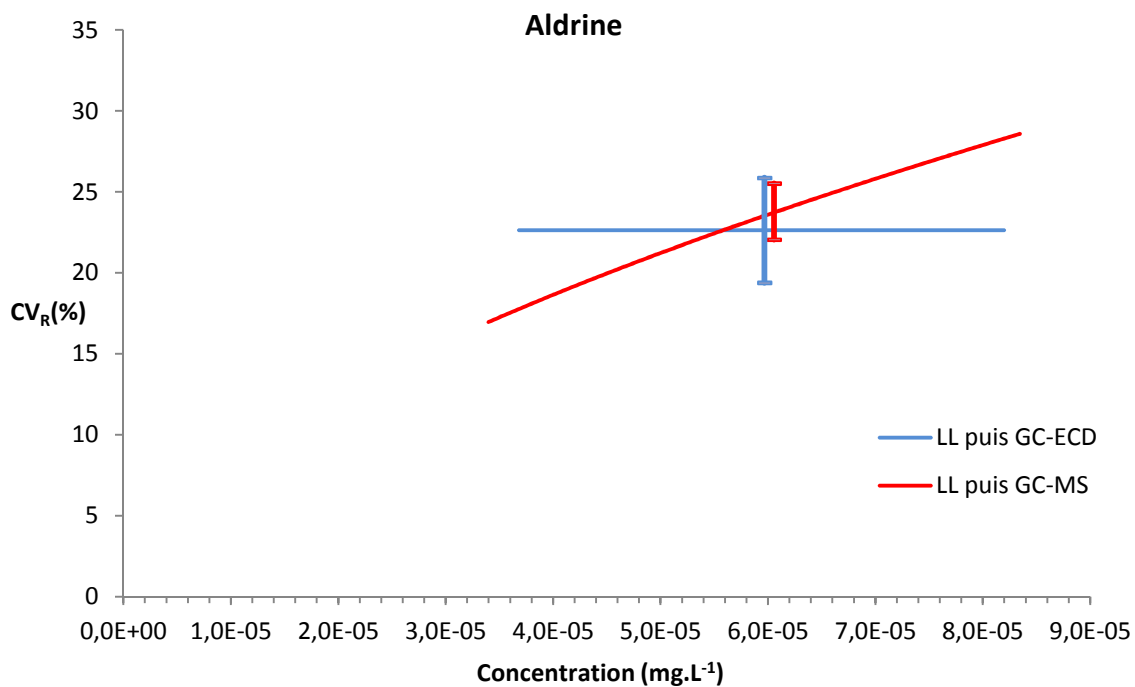
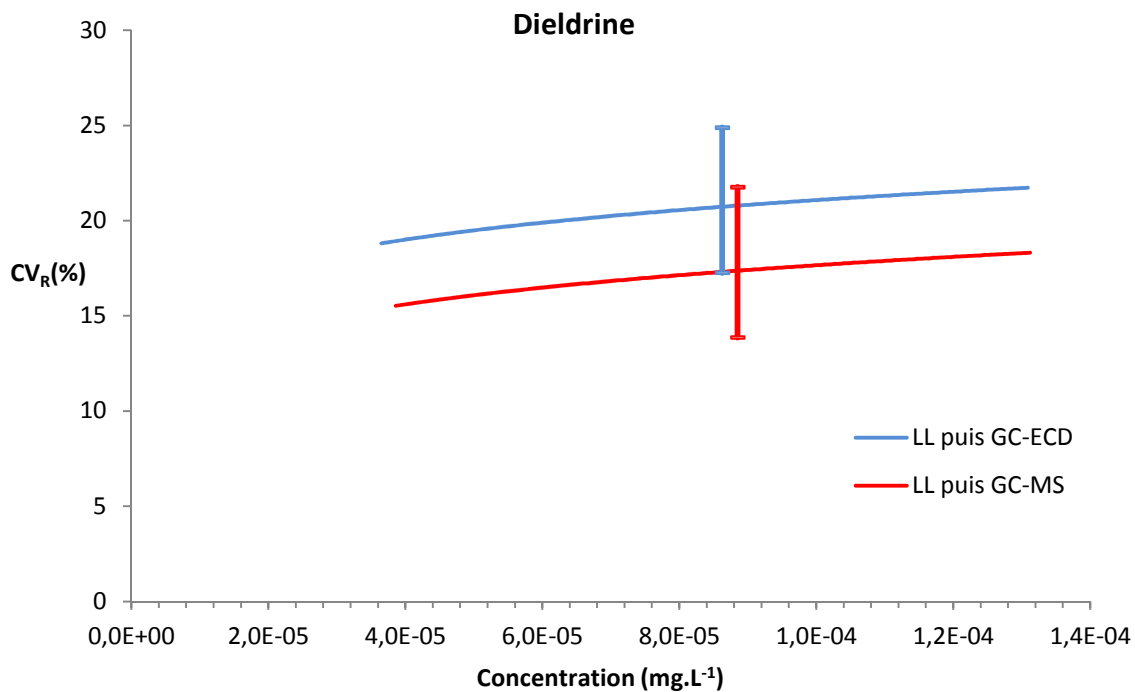
Congénère 153

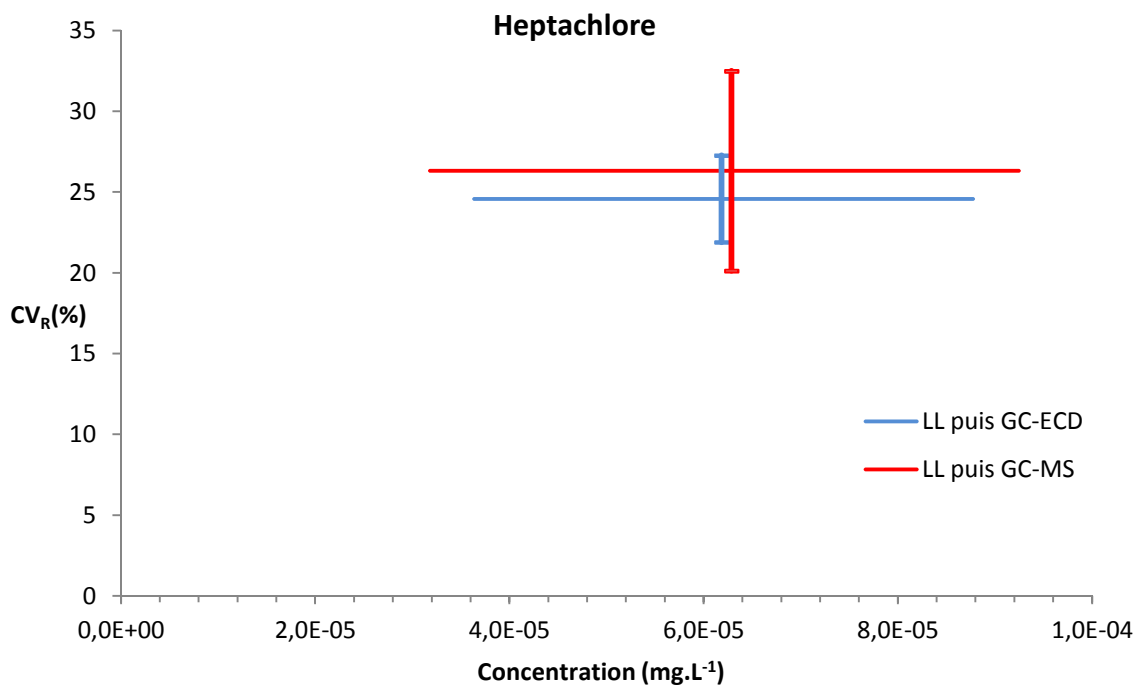
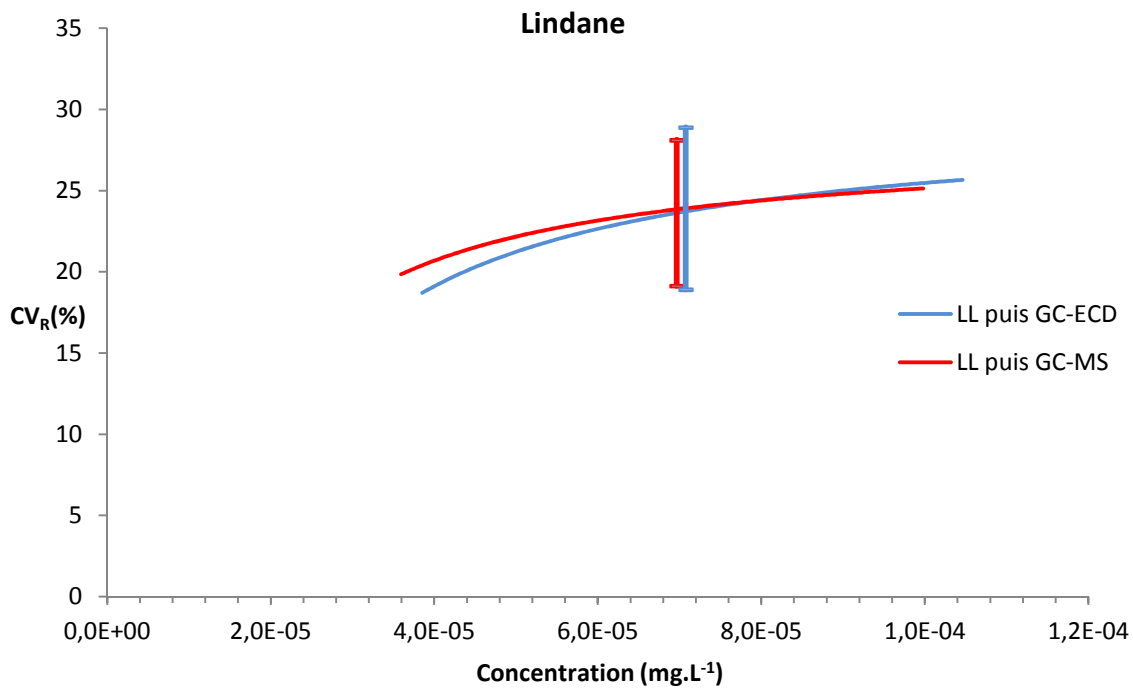


Congénère 180

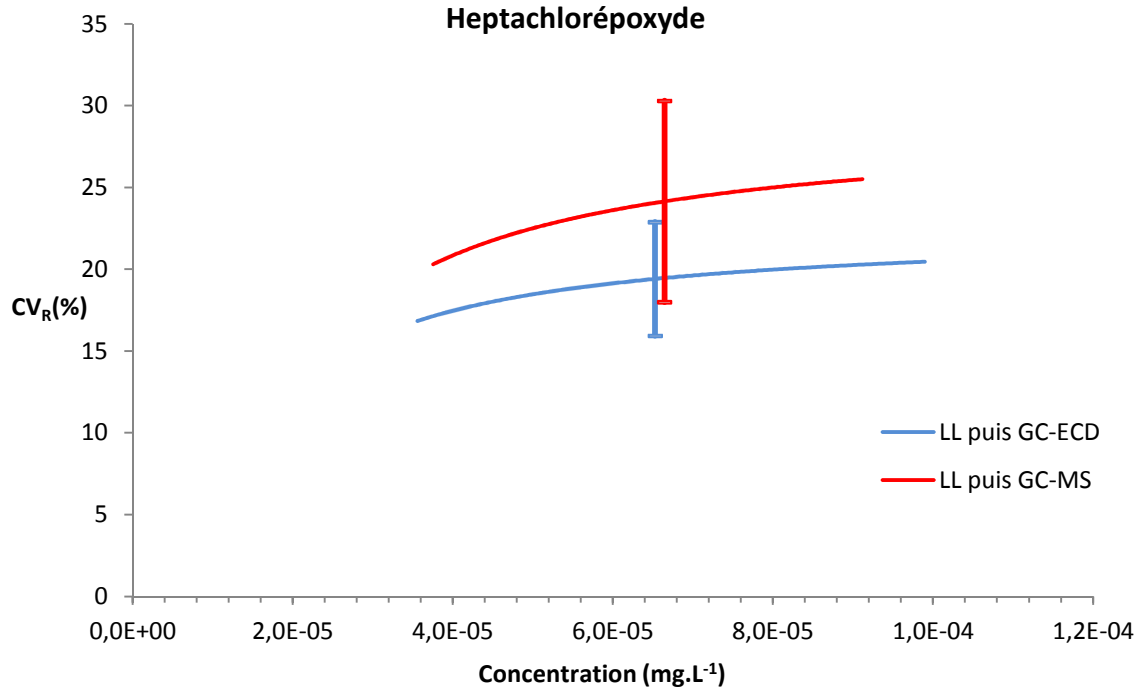


7.4 Organochlorés



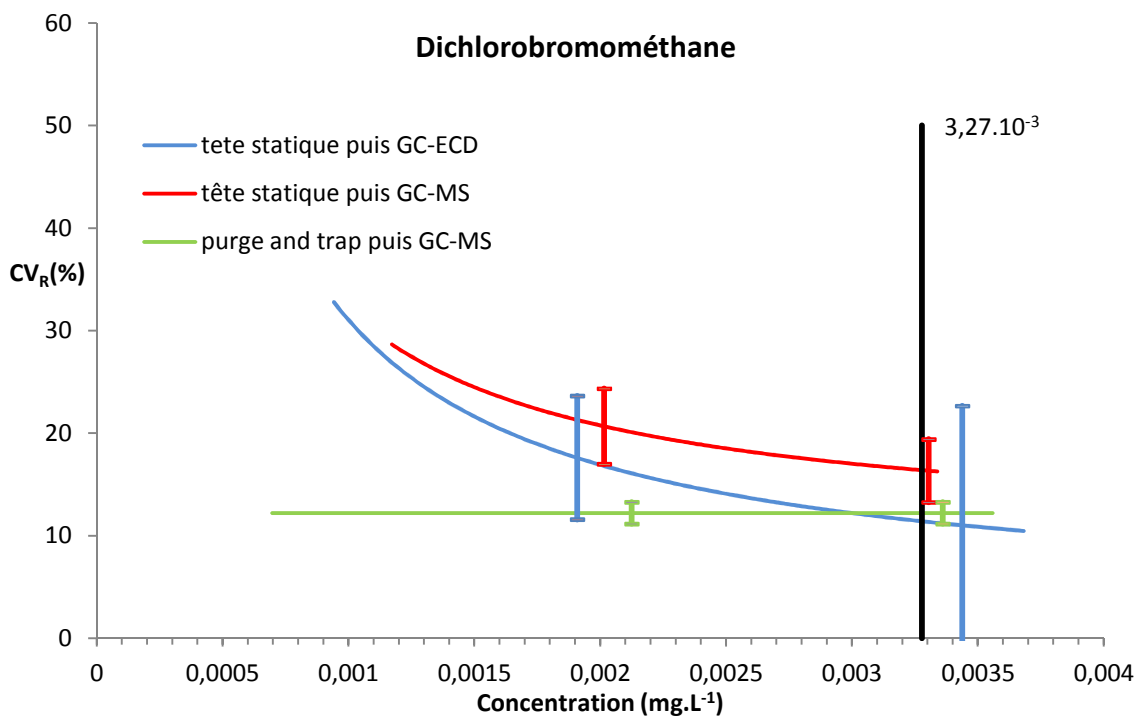


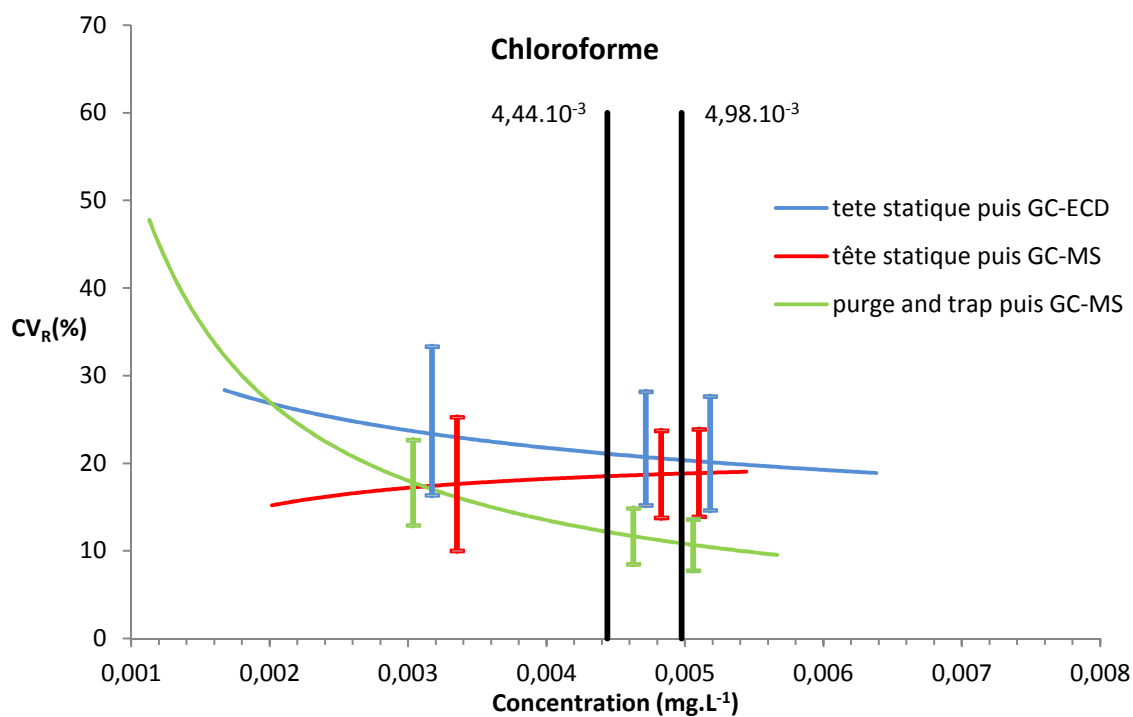
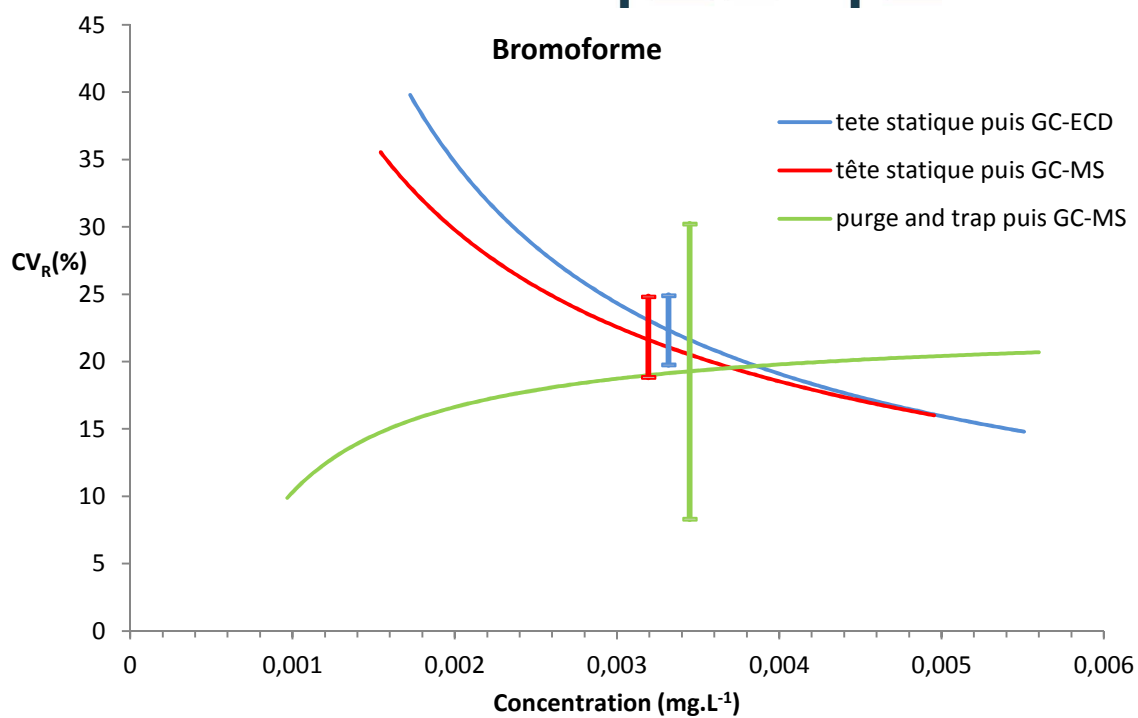
Heptachlorépoxyde



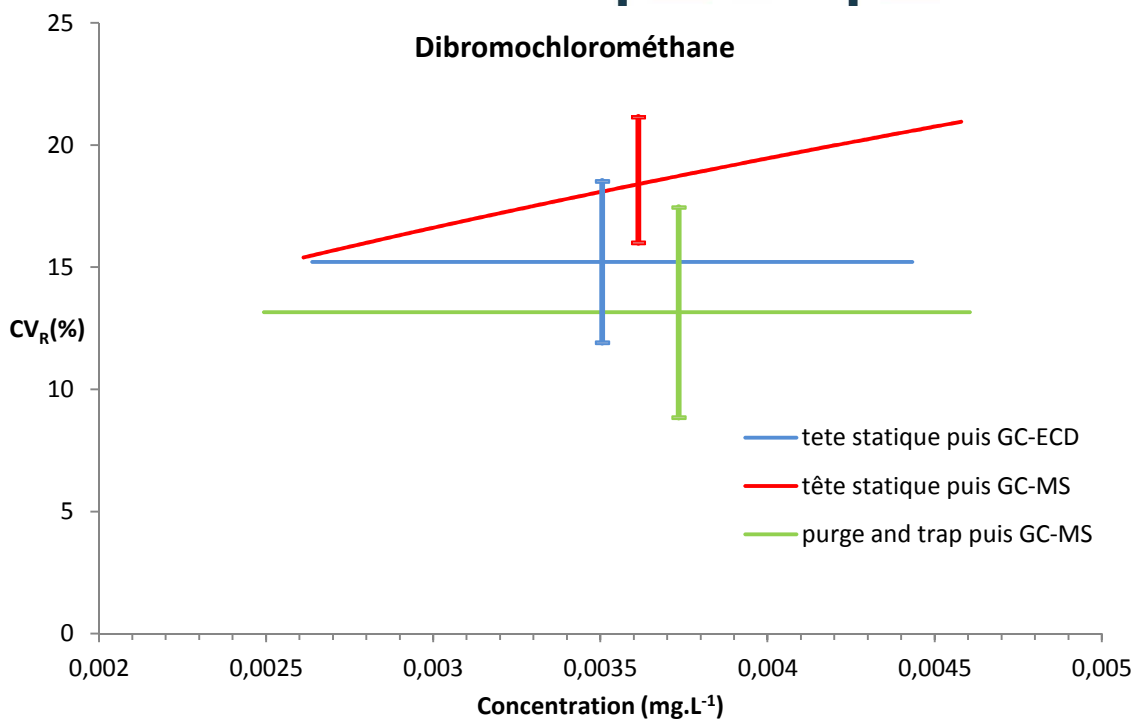
7.5 OHV

Dichlorobromométhane

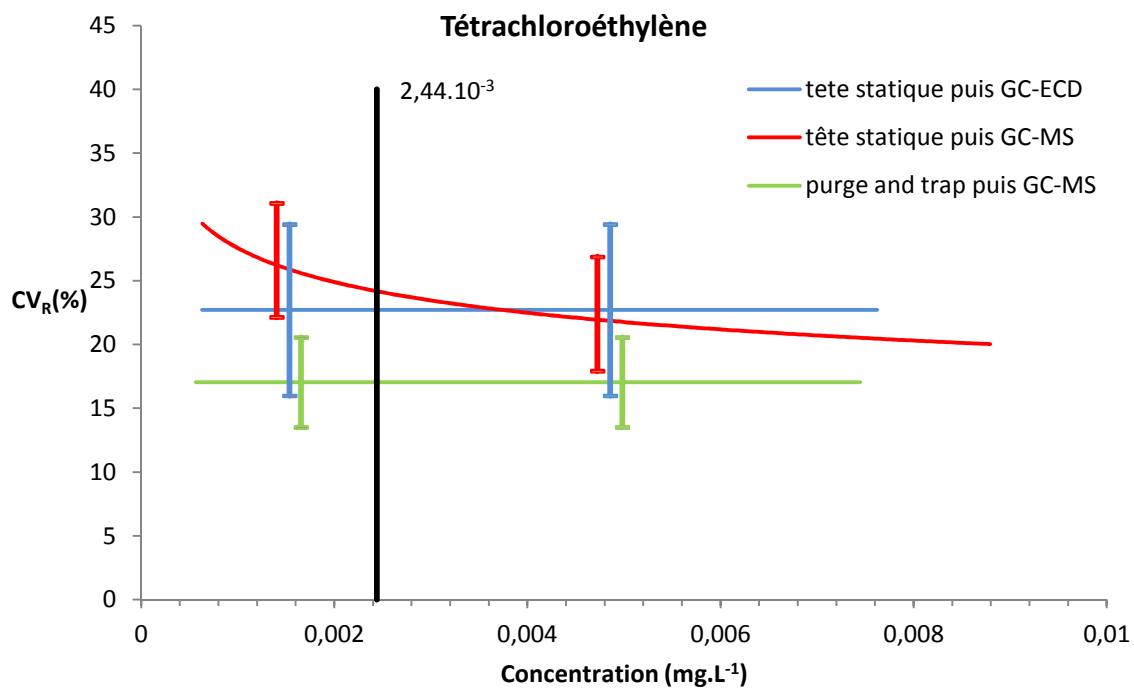




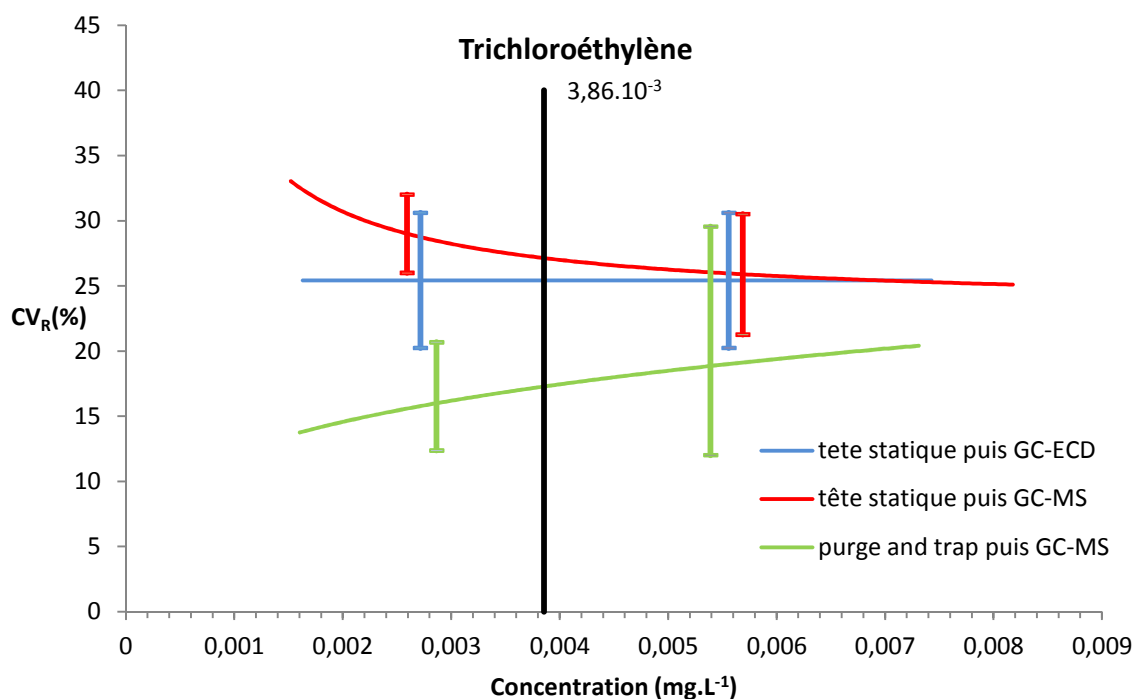
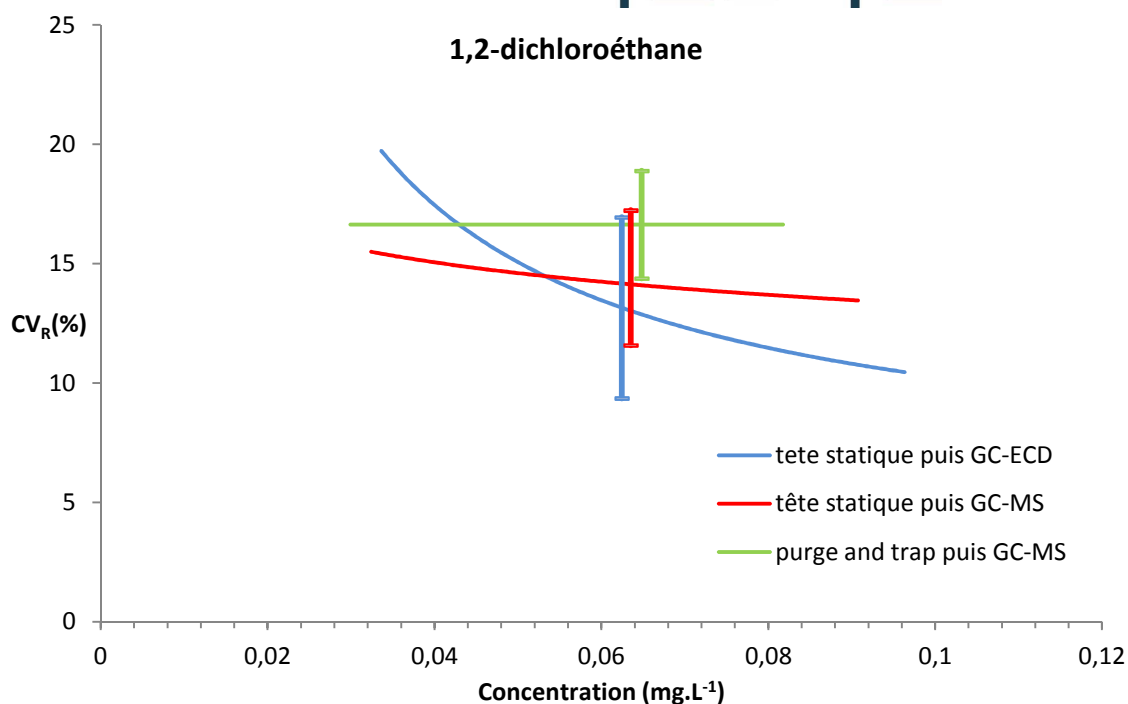
Dibromochlorométhane



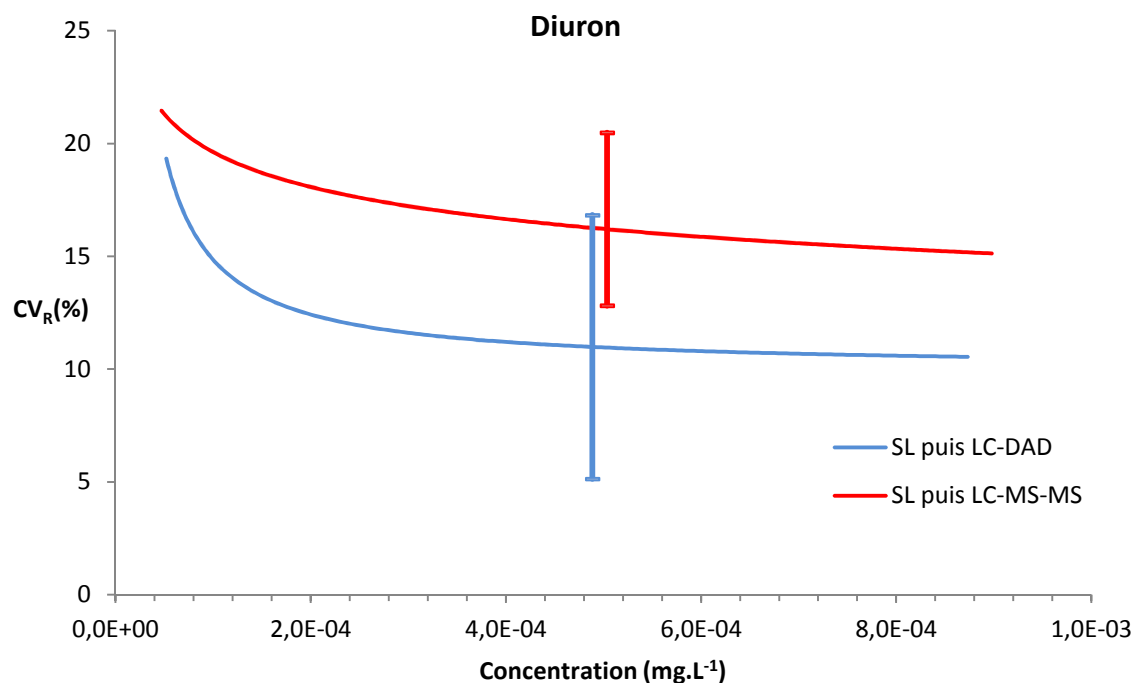
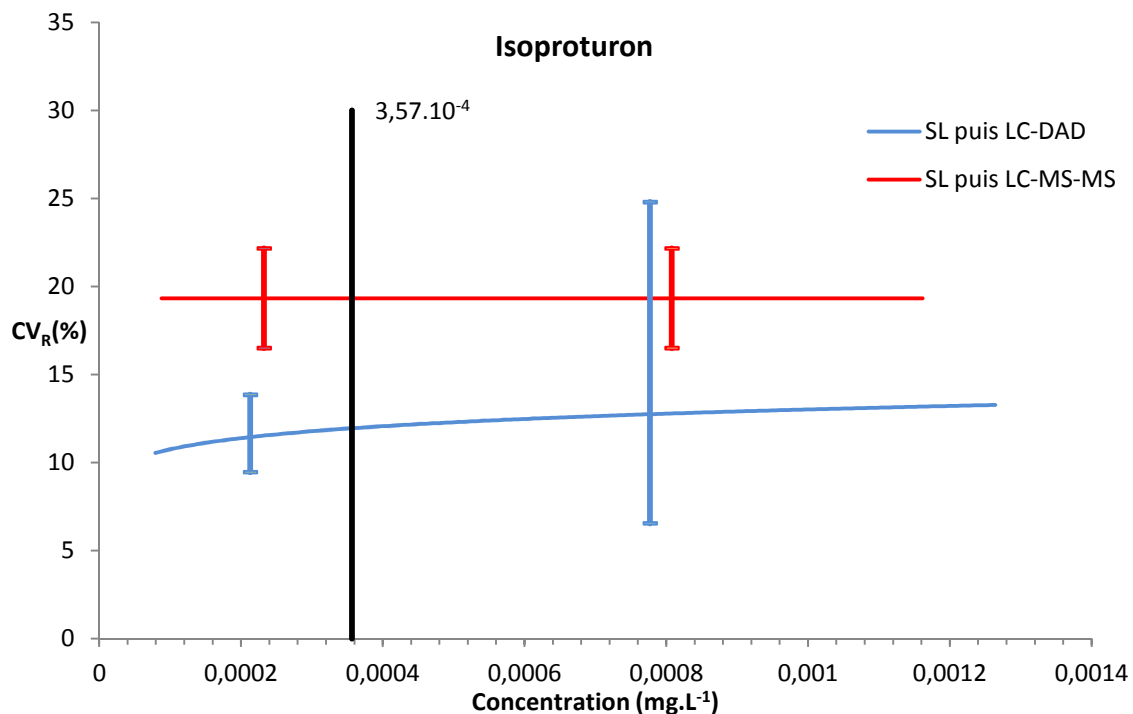
Tétrachloroéthylène



1,2-dichloroéthane



7.6 Urées substituées



Chlortoluron

