

CONTROLE DE QUALITE ANALYTIQUE APPLICATION A UNE METHODE D'ANALYSE DES PESTICIDES ORGANOCHLORES ET DES PCB DANS LE MILIEU AQUA- TIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

OUFFOUE KOFFI S.^{1*}, AHIBO COFFY A.¹, MOREL G.², SESS E. D.³, N'GUESSAN Y.T.¹

¹Laboratoire de Chimie Organique Structurale – UFR-SSMT ;
Université de Cocody, 22 BP 582 Abidjan 22 - Côte d'Ivoire

²Water Quality Institute (VKI) actuel Danish Hydrology Institut (DHI) Agern Allé
5 DK-2970 Horholm - Denmark

³Laboratoire Central des études Environnementales (LCE) du Centre Ivoirien
Antipollution (CIPAOL) – 20 BP 650 Abidjan 20 - Côte d'Ivoire.

(Reçu le 18/02/2002 - Révisé le 31/10/2002)

Summary: *To search for organochlorines compounds residues, we use testified and specific methods. The analysis by chromatography remains the mostly used methods. In fact at the level of very small contents, errors are probables. The application of analytical check for quality concept to the method of analysis by chromatography in gaseous phase is an approach of solutions to the problems of errors, compliance, and compatibility of results. The knowledge of characteristics quantities such as domain of linearity, sensibility, limit of detection, accuracy, and precision of the method as well as the controls charts are necessary for ensuring the fiability of analysis results.*

Keys words: *Analytical quality Control, Environmental sample, Organochlorines compounds, Compliance, Comparability, controls charts.*

I – INTRODUCTION

L'analyse des composés organochlorés par les techniques conventionnelles dans les échantillons environnementaux est laborieuse et délicate. Ce qui impose des techniques de plus en plus perfectionnées et coûteuses [1, 2, 3]. S'agissant de la chromatographie en phase gazeuse, plusieurs composés peuvent avoir le même temps de rétention

et rendre ainsi complexe l'identification des composés [4]. Au regard des objectifs fixés aux études sur la contamination de l'environnement par les polluants chimiques tels la modélisation des données et des mécanismes de transfert des polluants, l'établissement des normes de protection, de valeurs maximales limites de résidus et en fonction du matériel analytique disponible, il importe toujours d'adapter la méthode d'analyse physico-chimique qui comprend généralement une phase d'extraction traditionnelle avec purification et une phase de mesures chromatographiques en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons[5]. La fiabilité d'une méthode normée référencée ou non réside dans sa capacité à fournir des résultats conformes, comparables et satisfaisants aux objectifs fixés à toute étude [6]. Le concept de contrôle qualité analytique est de nos jours le moyen d'évaluer, avec une probabilité d'erreur admise, la conformité et comparabilité des résultats d'analyses [7, 8, 9, 10, 11]. Dans cette étude le système de contrôle qualité analytique stipule qu'avant toute analyse proprement dite d'échantillons environnementaux (huîtres, sédiments et masses d'eaux) par chromatographie en phase gazeuse, il est nécessaire d'une part, d'évaluer l'efficacité du système analytique par la détermination de certaines grandeurs caractéristiques que sont le domaine de linéarité de la courbe d'étalonnage, la sensibilité de l'appareil, la limite de détection de la méthode, l'exactitude de la méthode et la précision de la méthode ; et d'autre part de contrôler en permanence cette efficacité par la courbe de contrôle. La présente étude adapte une méthode classique d'extraction de six composés organochlorés (tableau N°1) dans trois matrices différentes (huître, sédiment et eau). Deux étalons internes, le 9-bromophénanthrène et l'hexachlorobenzène ont été respectivement utilisés comme étalon interne de rendement et étalon interne d'injection [12].

Tableau N°1 : Composés organochlorés étudiés et leurs propriétés physico-chimiques

Composés	Poids moléculaire (g)	pression de vapeur (Atm)	Solubilité (mg/l)	(Log Poct)*	Formule Brut
Lindane	291	$124 \cdot 10^{-10}$	17.0	3.85	$C_9H_8Cl_6$
Heptachlore	373.3	$3.9 \cdot 10^{-7}$	0.056	-	$C_{10}H_8Cl_7$
Dieldrine	381	$2.4 \cdot 10^{-7}$	0.1	-	$C_{12}H_8Cl_6 O$
Endrine	381	$2.6 \cdot 10^{-10}$	0.1	5.6	$C_{12}H_8Cl_6 O$
PP'DDT	354.5	$2.5 \cdot 10^{-10}$	0.0031 - 0.0034	6.19	$C_{14}H_6Cl_6$
PP' DDD	320.1	-	0.160	-	$C_{14}H_{10}Cl_4$
PP'DDE	318.1	-	0.065	5.69	$C_{14}H_8Cl_4$
PCB 1260**	372	$5.4 - 11.8 \cdot 10^{-5}$	0.003-0.025	6.91	$C_{12}H_2Cl_6$

*Poct / eau : Coefficient de partition d'un composé dans un mélange octanol / eau. **PCB 1260 : Il s'agit d'un mélange technique de différents congénères de molécules de polychlorobiphényle : 12% de pentachlorobiphényle, 38% d'hexachlorobiphényle, 41% d'heptachlorobiphényle, 8% d'octachlorobiphényle et 1% de nanochlorobiphényle. Le nombre moyen de chlore par composé de PCB 1260 est 6.3

II - EXPERIMENTATION :

1. Produits chimiques et matériels :

Produits chimiques

- Solution standard de PCB AROCLOR 1260 à $10^5 \mu\text{g/l}$ (SUPELCO)
- Solution standard de 15 pesticides organochlorés à $10^4 \mu\text{g/l}$ (SUPELCO)
- Solution d'étalon mère de HCB à $265.10^3 \mu\text{g/l}$ préparée dans le laboratoire de chimie de VKI (actuel DHI).
- Solution étalon de rendement, 9-Bromophénanthrène à $10^6 \mu\text{g/l}$ préparée au LCE CIAPOL à partir de la poudre du 9-Bromophénanthrène (MERCK) art. 818223 pour synthèse, teneur en CPG 98%, zone de fusion 61- 64°C.
- Hexane pour analyses des pesticides (MERCK).

Matériels

- Chromatographe G.C. 14 A Shimadzu avec détecteur à capture d'électrons CPG/ECD
- Ordinateur CR4 A Shimadzu
- Colonnes capillaires SPB ⁶⁰² et SPB ⁵ faite de silice fondue, gainée par un film de polyamide. La phase stationnaire en méthyle et/ou phényle silicone est adaptée à la séparation des pesticides organochloré et les PCBS.

Matrices

- Poudre d'Huître sèche ,vannée sur tamis de porosité 0.25 mm^2
- Poudre de Sédiment sèche ,vannée sur tamis de porosité 0.25 mm^2
- Poudre de Thon AIEA 351

- Poudre de Sédiment AIEA 357
- Solution QC 95 GEMS WATERS

2. Dispositif d'extraction

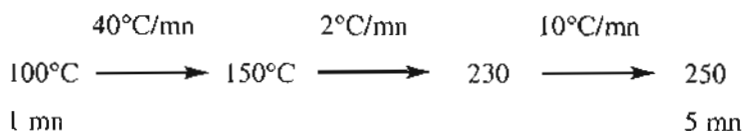
- Dispositif d'extraction au soxhlet : chauffe ballon électrique + ballon de 250 ml + soxhlet à Siphon + cartouche + réfrigérant.
- Dispositif d'extraction liquide/liquide : agitateur électrique + bouteille graduée de 1000ml + ampoule à décanter de 1000 ml.

3. Conditions chromatographiques

- 1 - injecteur (Split/Splitless): température 210°C
- 2 - Détecteur à capture d'électrons (ECD). Source radio active ^{63}Ni :
Température 300°C.

4 - Four Température maximum du four 300°C

5 - programme température



- 6 - Gaz vecteur et purge injecteur : H_2 Débit 67 ml/mn
- 7 - Gaz d'appoint et purge détecteur : N_2 Débit 7,5 ml/mn
- 8 - Sensibilité (range) : 0,5
- 9 - Intensité du courant ECD (current) : 0,5 mA
- 10 - Durée d'analyse 50 mn

4. Essai d'analyse

Le but de est de déterminer de manière globale les grandeurs de qualité de la méthode d'analyse (extraction-purification et analyse par chromatographie CPG).

Matrices réelles non contaminées

Il s'agit d'effectuer trois séries d'expériences (A, B, C) sur chaque matrice (huîtres, sédiments et eaux). Chacune des séries comporte sept analyses d'un même échantillon.

Expérience série A : elle consiste en l'extraction fictive témoin avec l'hexane en absence de pesticides, de PCBs, et de toute matrice : blanc de contrôle.

Expérience série B : elle consiste en l'extraction à l'hexane de la matrice non contaminée dopée par les solutions étalonnées de composés organochlorés de faibles concentrations (de 0.5 à 5µg/l) pour les pesticides organochlorés et (de 25 à 50 µg/l) pour les PCBs.

Expérience série C : elle consiste en une reprise de l'expérience de la série B avec des solutions de composés organochlorés de concentration plus élevée (100µg/l).

Le matériel analytique est traité selon le protocole analytique décrit dans le tableau N° 2 et analysé par CPG.

Matrices homogènes

Il s'agit de soumettre à l'analyse des matrices homogènes (matière vivante, sédiment, eau) dont les concentrations en composés organochlorés sont connues avec un intervalle de confiance. Des échantillons homogènes et certifiés : Thon AIEA 351; Sédiment AIEA 357 et Eau GEMS WATER QC.95 ont été analysés selon le protocole analytique décrit dans le tableau N° 2.

En absence de matrice homogène et certifiée d'huître, le thon a été utilisé. On suppose que le Thon et l'huître qui sont des matières

vivantes ont le même comportement dans le protocole expérimental utilisé.

Tableau N° 2 : Récapitulatif de la méthode d'analyse

	EAU (1000 ml)	SEDIMENT (20 g) Fin - séché	HUITRE (5 g) ou Thon Poudre - séchée
Procédure d'extraction	Bouteille graduée et remplie d'eau	Cartouche du Soxhlet remplie de poudre de sédiment	Cartouche du Soxhlet remplie de poudre d'huître ou de Thon
avant extraction	Hexane 2x25 ml	Hexane 80 ml dans le ballon	Hexane 80 ml dans le ballon
standard interne de rendement	9-Bromophénanthrène (100 pg/µl) Volume de dope de l'échantillon (1 ml)	9-Bromophénanthrène (100 pg/µl) Volume de dope de l'échantillon (1 ml)	9-Bromophénanthrène (100 pg/µl) Volume de dope de l'échantillon (1 ml)
exécution	I. Traitement chimique au Hg (1) 2- Elution sur colonne de florisol désactivé à 5 % d'eau pour retenir les composés polaires (2) - Traitement chimique par saponification pour éliminer les DDT, DDE et DDD. (3)	II. Traitement chimique au Hg - Elution sur colonne de florisol désactivé à 5 % d'eau III. Traitement chimique par saponification	• Traitement chimique à l'acide sulfurique pour précipiter les graisses et composés lipidiques (4) • Elution sur colonne de florisol désactivé à 5 % d'eau I. Traitement chimique par saponification
étape de l'extrait final avec le standard interne d'injection	1ml	1ml	1ml
ICB (265 µg/l)			
étape d'injection	1µl	1µl	1µl
Appareil	CPG/ECD - colonne capillaire SPB ¹⁰⁰ et SPB ¹⁰⁰⁰		

• (1) Traitement chimique au Hg : cette opération permet d'éliminer les traces de sulfure présents dans les extraits (sédiment, eau) susceptible de masquer les pics des composés organochlorés recherchés.

• (2) Elution sur colonne de florisol désactivé à 5% d'eau : cette opération permet de séparer les composés polaires présents dans les extraits (huître, sédiment, eau) des composés organochlorés recherchés.

• (3) Traitement chimique par saponification : sur un chromatogramme, les pics des PCBs et ceux des DDD, DDE et DDT interfèrent. Cette opération permet de transformer les DDT, DDE, DDD présents dans les extraits pour mieux distinguer les pics des PCBs.

• (4) Traitement chimique à l'acide sulfurique : cette opération permet de séparer les graisses et les composés lipidiques présents dans les extraits de matières vivantes susceptibles de masquer les pics des composés organochlorés recherchés.

III - DISCUSSION DES RESULTATS

1 - Domaine de linéarité de la courbe d'étalonnage

L'étalonnage se fait à l'aide de solutions mères (certifiées ISO) de concentration connue de pesticides organochlorés et de mélange de PCB Aroclor 1260 (SUPELCO) en présence de 9-bromophénanthrène et de l'Hexachlorobenzène utilisé comme étalon de rendement et d'injection. Différentes solutions diluées filles de concentrations connues. Chaque solution fille est injectée. Chaque composé est automatiquement identifié sur le chromatogramme par son temps de rétention (T_R) et l'aire (A_S) du pic correspondant. Les tableaux N°3 et N°4 récapitulent l'ensemble des mesures qui ont permis de tracer les différentes courbes d'étalonnage.

Tableau N°3 : Aire et temps de rétention de chaque composé dans les différentes solutions filles d'étalonnage

Composés	T_R (min)	P1	P2	P3	P4	P5	P6
		0,5 µg/l	20 µg/l	50 µg/l	100 µg/l	150 µg/l	200 µg/l
Lindane	13.28	70572	288541	757752	1520234	2163365	2780710
Heptachlore	16.02	91299	288541	685848	1352006	1907393	2431493
Dieklrine	28.18	349582	228999	642164	1300636	1864207	2413554
Endrine	30.96	68083	204060	529367	999622	1455362	1825622
PP' DDD	33.5	6536	154093	418550	865673	1270479	1659021
PP' DDE	28.65	76297	250900	608612	1194721	1716350	2183787
9- Brumio	26.78	5933	237171	594385	1139005	1574090	2015664
HCB	11.00	3899842	3848406	3793084	3989592	3945668	3922471

• P1, P2, P3, P4, P5 et P6 Solutions filles d'étalonnage de pesticides organochlorés préparées à partir de solutions mères standards.

• T_R = temps de rétention.

Les surfaces sont mesurées en unité d'aire sur le chromatogramme.

Tableau N°4 : Aire et temps de rétention de chaque composé dans les différentes solutions filles d'étalonnage

Composés	t_R (min)	A_1	A_2	A_3	A_4
		22 µg/l	100 µg/l	300 µg/l	400 µg/l
PCB 1	21.6	72057	119875	239027	305575
PCB 2	22.71	97124	157952	323341	398126
PCB 3	28.6	159427	284600	554665	719802
PCB 4	29.55	412202	660639	1214391	1585819
PCB 5	32.87	310463	486090	923451	1148191
PCB 6	33.47	273752	454211	879181	1124155
PCB 7	41.46	274801	458778	899135	1141798
PCB 8	45.16	94817	155083	319322	387420
HCB	8.57	1048860	11300990	9422225	10742587

• A_1, A_2, A_3 et A_4 . Solutions filles d'étalonnage de mélange de PCB 1260 préparées à partir de solution mère standard.

• T_R = temps de rétention.

Les surfaces sont mesurées en unité d'aire sur le chromatogramme.

Les figures N°1 et N°2 ci-après donnent un exemple de courbes d'étalonnage construites en adoptant la méthode des moindres carrés [13] des différents composés organochlorés. Les tableaux N°5 et N°6 présentent les caractéristiques des équations de chaque courbe. Il ressort que les coefficients de régression R^2 issus des équations de droite sont supérieurs à 99%. Ce qui constitue une corrélation assez bonne entre les aires A_s des pics chromatographiques et les concentrations des composés organochlorés dans l'intervalle de concentrations comprises entre 0.5 et 200 µg/l pour les pesticides organochlorés et entre 25 et 400 µg/l pour les PCBs. La linéarité est tout à fait satisfaisante pour les niveaux de concentration des composés organochlorés rencontrés dans les milieux aquatiques.

Figure N°1 : Courbes d'étalonnage des pesticides organochlorés

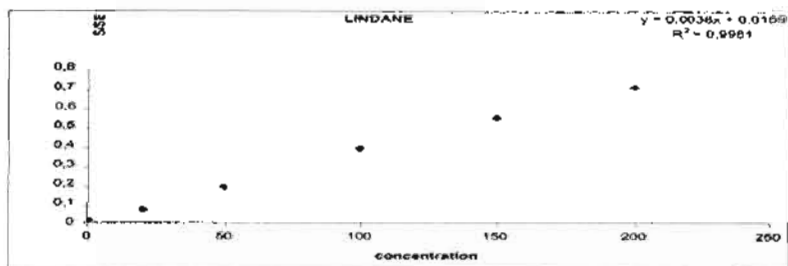


Figure N°2 : Courbe d'étalonnage des PCB

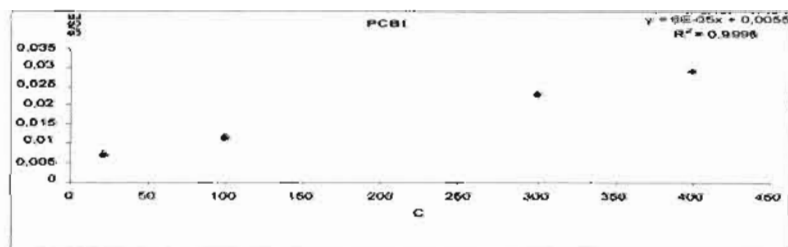


Tableau N°5 : Caractéristiques des équations de droites des courbes de pesticides organochlorés

Composé	a	b	R ²	y = m + b	Intervalle
Lindane	0,0036	0,0159	0,9981	$y = 0,0036x + 0,0159$	0,5 - 200
Dieldrine	0,0081	0,0076	0,9984	$y = 0,0081x + 0,0076$	0,5 - 200
Endrine	0,0023	0,0164	0,9975	$y = 0,0023x + 0,0164$	0,5 - 200
Heptachlore	0,0031	0,0209	0,9978	$y = 0,0031x + 0,0209$	0,5 - 200
PP' DDD	0,0021	0,0085	0,9983	$y = 0,0021x + 0,0085$	0,5 - 200
PP' DDE	0,0028	0,0178	0,9983	$y = 0,0028x + 0,0178$	0,5 - 200

Tableau N°6 : Caractéristiques des équations de droites des courbes des PCB

Composés	a	b	R ²	y = ax + b	Intervalle
PCB 1	6.10 ⁻¹	0.0055	0.9996	y = 6.10 ⁻¹ x + 0.0055	25 - 400
PCB 2	8.10 ⁻¹	0.0075	0.9997	y = 8.10 ⁻¹ x + 0.0075	25 - 400
PCB 3	0.0001	0.0125	0.9985	y = 0.0001x + 0.0125	25 - 400
PCB 4	0.0003	0.0329	0.997	y = 0.0003x + 0.0329	25 - 400
PCB 5	0.0002	0.0251	1	y = 0.0002x + 0.0251	25 - 400
PCB 6	0.0002	0.0215	0.9993	y = 0.0002x + 0.0215	25 - 400
PCB 7	0.0002	0.0216	0.9997	y = 0.0002x + 0.0216	25 - 400
PCB 8	7.10 ⁻²	0.0074	0.999	y = 7.10 ⁻² x + 0.0074	25 - 400

2 - La Sensibilité du système chromatographique (PPQD)

Elle est définie ici en terme de Plus Petite Quantité Détectable par l'Appareil (PPQD). La PPQD est définie comme étant la quantité minimale nécessaire pour que l'appareil produise un signal détectable [14]. Elle est donnée par l'expression statistique suivante :

$$PPQD = 3.29 \sigma_{n-1}$$

3.29 : est un coefficient calculé à partir des probabilités de 5% d'erreurs de type I (détection erronée) et de type II (non détecté).

σ_{n-1} : l'estimation de l'écart type calculé.

La PPQD est déterminée à partir des résultats d'analyse de sept mesures chromatographiques d'une solution fille étalon préparée à 0.5 µg/l pour les pesticides organochlorés et d'une solution fille étalon préparée à 25 µg/l pour les PCB.

Les résultats sont consignés dans les tableaux N°7, N°8 et N°9 montrent que la PPQD varie d'un composé à l'autre. Pour les six composés organochlorés, la PPQD est de l'ordre de 0.03 à 0.20pg. Quand au PCB, elle est de l'ordre de 2.5 pg. La sensibilité de l'appareil est donc suffisante pour déterminer les quantités à l'état de traces.

3 - Limite de détection de la méthode (LDM)

La limite de détection d'une méthode est la plus faible quantité (concentration) à laquelle la substance analysée peut être quantifiée avec un intervalle de confiance connu. Déterminée par calcul statistique et pour des raisons de cohérence et de conformité avec les méthodes de références des études des milieux marins et aquatiques [6], l'expression statistique suivante a été admise pour cette étude.

$$\text{LDM} = \bar{X}_0 \pm 3 \sigma_{n-1}$$

\bar{X}_0 : Moyenne de l'échantillon non contaminé qui a été très faiblement contaminé.

σ_{n-1} : Estimation de l'écart type.

3 : facteur de correction au seuil de probabilité d'erreur de 0,01 avec intervalle de confiance de 95%.

Les différentes limites de détection de la méthode (LDM) relatives à chaque composé ont été déterminées sur la base de résultats des expériences de la série B. Les résultats ont été rapportés au poids sec de l'échantillon (ng/g) pour les huîtres et les sédiments et en µg/l pour la masse d'eau (tableaux N°7, N°8 et N°9).

Dans les huîtres les limites de détection se situent entre 0.96 et 1.34 ng/g pour les six pesticides organochlorés et de 13 ng/g pour les PCB. Pour le protocole de mesure adopté, l'ensemble des composés présentent des valeurs de LDM relativement faibles au regard des concentrations détectées dans les huîtres, organismes bio-accumulateurs peuplant le fond aquatique.

Dans le sédiment, les niveaux sont plus bas, en effet pour les six pesticides la LDM se situe entre 0.1 - 1.2 ng/g et de 2,3 ng/g pour les PCB. Ces valeurs sont suffisamment faibles pour atteindre les niveaux minimum de contamination dans les sédiments.

Dans la masse d'eau, les LDM sont très basses et ont été estimées pour les pesticides à 0.001 µg/l et à 0.038 mg/L pour les PCB. Ces niveaux de concentration nettement en dessous des limites maximales de résidus pour les eaux potables recommandées satisfont au seuil minimum fixé par les programmes de surveillance de la qualité des eaux de surface.

4 - Exactitude de la méthode

L'exactitude renvoie à la notion de justesse qui se définit comme l'aptitude d'une méthode à déterminer la vraie valeur d'un résultat. Elle s'exprime en terme de rendement. La notion de rendement utilisée dans cette étude traduit le taux de récupération optimale d'un composé obtenu après extraction, purification et mesure chromatographique.

$$RDT = \frac{100}{n} \sum_i^n \frac{X_i}{X_0}$$

X_0 : concentration initiale.

X_i : Concentration admise à la $i^{\text{ème}}$ mesure après traitement et analyse chromatographique.

n : Nombre de mesures.

Les différents rendements relatifs à chaque composé ont été déterminés au bout de 7 mesures sur la base des expériences de la série C et sont représentés dans les tableaux N° 7, N°8 et N°9.

Les rendements se situent entre 56 et 68% pour les huîtres. Au niveau des sédiments, tous les composés sont récupérés avec un rendement compris entre 71 et 82 %. En ce qui concerne la matrice eau, l'on observe que la majorité des composés ont un rendement supérieur à 80 % à l'exception de l'endrine et de la dieldrine qui ont des rendements plus faibles fluctuant autour de 50 %. Malgré cette fluctuation, la méthode donne des rendements supérieurs à 50%.

5 - Rendement Relatif

Le rendement moyen relatif est défini par rapport au rendement des composés de référence. C'est à dire le 9.bromophénanthrène. C'est une valeur corrigée en raison des pertes constantes dues à des facteurs tels que les phénomènes d'adsorption sur les parois et sur les florissils, le mécanisme de dégradation, les phénomènes d'échange à l'interface phase organique et la nature de la matrice. ainsi que la concentration des volumes durant le processus analytique.

$$RDT_{relatif} = \frac{RDT}{RDT_{9-Bromo}}$$

Les composés sont récupérés avec le même ordre de grandeur de rendement que le 9.Bromophénanthrène. Le 9.Bromophénanthrène utilisé comme étalon de rendement permet de calculer pour chaque composé la valeur relative du rendement. Cette valeur doit être prise en compte lorsqu'il s'agit de corriger les concentrations d'échantillon naturels.

6 - Précision des résultats

La précision exprime la variation aléatoire des mesures obtenues à partir de plusieurs analyses d'un même échantillon avec la même méthode. Elle est également traduite par la notion de coefficient de variation (CV) définie statistiquement par la formule suivante :

$$C. V(\%) = \frac{\sigma_{n-1}}{X} 100$$

La précision de la méthode exprimée par le coefficient de variation (CV) de chaque composé a été déterminée sur la base des résultats des expériences de la série C et est représentée dans les tableaux N° 7, N° 8 et N° 9.

Les coefficients de variation sont variables dans l'ensemble et se situent entre 14 et 19 % sur les huîtres, entre 7 et 12 % sur les sédiments et entre 6 et 16 % sur les masses d'eau. Ces valeurs sont inférieures à 20 %, seuil fixé par la norme internationale et prouvent une bonne répétabilité du protocole expérimental testé sur les trois matrices.

Tableau N° 7 : Récapitulatif des paramètres de qualité relatifs aux Huîtres

COMPOSES	FPQD	RDT	RDT Relatif	LDM	FIDELITE (C.V)
	pg	%	%	ng/g	%
LINDANE	0.16	64	88	1.34	12
HEPTACHLORE	0.20	68	93	1.28	15
DIELDRINE	0.07	58	79	0.94	17
ENDRINE	0.03	57	78	0.98	19
PPDDD	0.20	66	90	1.04	15
PPDDE	0.03	64	88	0.96	16
PCB 1260	2.5	56	77	13	14.0
9-Bromophenanthrène	ND	73	100	1.41	10

Tableau N° 8 : Récapitulatif des paramètres de qualité relatifs aux Sédiments

COMPOSES	FPQD	RDT	RDT Relatif	LDM	FIDELITE (CV)
	pg	%	%	ng/g	%
LINDANE	0.16	71	86	0.12	8
HEPTACHLORE	0.20	71	86	0.10	8
DIELDRINE	0.07	71	86	0.10	8
ENDRINE	0.03	71	86	0.11	12
PPDOD	0.20	80	98	0.11	7
PPDDE	0.03	78	95	0.12	8
PCB 1260	25	79	96	2.3	10
9-Bromophenanthrène	ND	82	100	0.15	9.0

Tableau N° 9 : Récapitulatif des paramètres de qualité relatifs aux Eaux

COMPOSES	PPQD	RDT	RDT Relatif	LDN	FIDELITE (%V)
	pg	%	%	µg/l	%
LINDANE	0.16	81	100	0.001	6
HEPTACHLORE	0.20	83	100	0.001	7
DIELDRINE	0.07	52	64	0.001	16
ENDRINE	0.03	51	63	0.001	11
PP'DDD	0.20	84	104	0.001	7
PP'DDE	0.03	81	100	0.001	7
PCB 1260	2.5	83	102	0.038	10
9-Bromophenanthrine	ND	81	100	0.002	9

7 - Validation : Courbe de contrôle

Il s'agit de valider la méthode d'analyse et d'évaluer de façon continue la qualité des résultats. Pour cela on a utilisé la courbe de contrôle [6.15.16]. Elle est constituée de la moyenne, de la limite d'alerte et de la limite de contrôle (figure N° 3). Les limites sont établies à l'aide de la moyenne et des écarts types statistiques calculés à partir des résultats d'analyses d'un échantillon homogène et certifié de plusieurs laboratoires sélectionnés dans le monde. La théorie statistique stipule qu'à une probabilité fixée, on peut déterminer l'intervalle de confiance (CI) relative à une série de résultats selon la formule suivante :

$$C.I = \pm t \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

C.I = Intervalle de Confiance à l'intérieur duquel les résultats sont acceptables avec une probabilité d'erreur fixée.

σ_{n-1} = écart type.

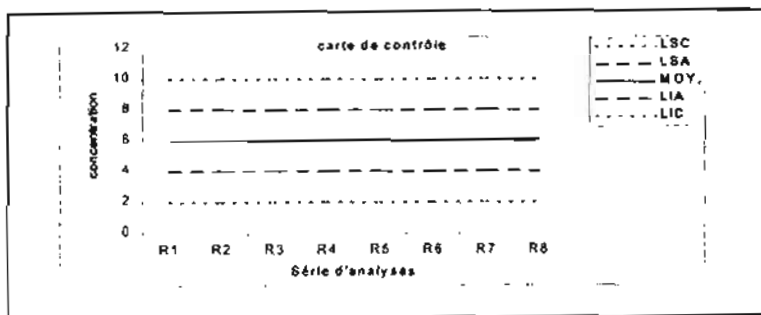
n = nombre de mesures observées.

Les limites de l'intervalle de confiance permettent de tracer la courbe de contrôle. La table de Students montre que pour n > 20 :

- Lorsque $\frac{t}{\sqrt{n}}$ tend vers 2 avec une probabilité de 95 % ,cela correspond aux intervalles de la Limite Supérieure d'Alerte (LSA) et Limite Inférieure d'Alerte (LIA).

- Lorsque $\frac{t}{\sqrt{n}}$ tend vers 3 avec une probabilité de 99.7%,cela correspond aux intervalles de Limite Supérieure de Contrôle (LSC) et de Limite Inférieure de Contrôle (LIC).

Figure N°3 : Exemple de Courbe de contrôle



En réalité, la courbe de contrôle a été construite à partir de la valeur moyenne et avec les limites supérieures et inférieures d'alerte correspondant à une probabilité de 95%. Les limites d'alerte sont calculées selon la formule suivante [6] :

$$LSA \text{ ou } LIA = \bar{X} \pm 2 \sigma_{n-1}$$

Une fois les courbes construites, l'opération suivante consiste à porter sur les courbes les mesures des séries d'analyses effectuées selon le protocole opératoire du tableau N°2 des trois matrices homogènes et certifiées. Par hypothèse, toute mesure à l'intérieur des limites est acceptable avec un seuil de probabilité de 95%. En dehors des limites, les mesures ne sont plus acceptables.

7.1. Courbe de contrôle pour les huîtres

Il s'agit de l'échantillon de thon homogène AIEA 351 qui a fait l'objet d'exercices d'inter laboratoires au niveau mondial. Les résultats d'analyse, les moyennes, les écarts types du rapport n° 44, DEC. 1989 du MELS IAIE MONACO^[17] ont servi à construire les courbes de contrôle pour chacun des 6 composés.

Les résultats des différentes séries d'analyses que nous avons réalisées au CIAPOL dans le cadre de cette étude ont été portés sur ces courbes (figure N°4). En général, les valeurs mesurées pour les différents composés sont sous contrôle c'est-à-dire à l'intérieur des limites d'alerte. Cela signifie que tous les résultats d'analyse appartenant à la série sont acceptés avec un seuil de probabilité de 95%. Par ailleurs, nous observons que pour la plus part des composés les résultats évoluent dans le même ordre soit au-dessus soit en dessous de la valeur moyenne.

7.2. Courbe de contrôle pour les sédiments

Il s'agit de l'échantillon de sédiment homogène AIEA 357 qui a fait l'objet d'exercices d'inter laboratoires au niveau mondial. Les résultats d'analyse, les moyennes, les écarts types calculés, dans le document de rapport n°51, juin 1992 du MELS IAIE MONACO^[18] ont servi à construire les courbes de contrôle pour chacun des 6 composés. Les mesures d'analyse sont sous contrôle pour les sept composés (figure N°5). Il ressort de l'observation de chaque courbe que les mesures sont sous contrôle, certaines évoluent avec un caractère tendanciel. Des composés tels que l'Heptachlore présentent une distribution régulière se décalant de la moyenne mondiale.

7.3. Courbe de contrôle pour la masse d'eau

Il s'agit de l'échantillon de contrôle de qualité Q.C 95 dont la valeur vraie analysée et les limites d'acceptabilité sont publiées dans le document

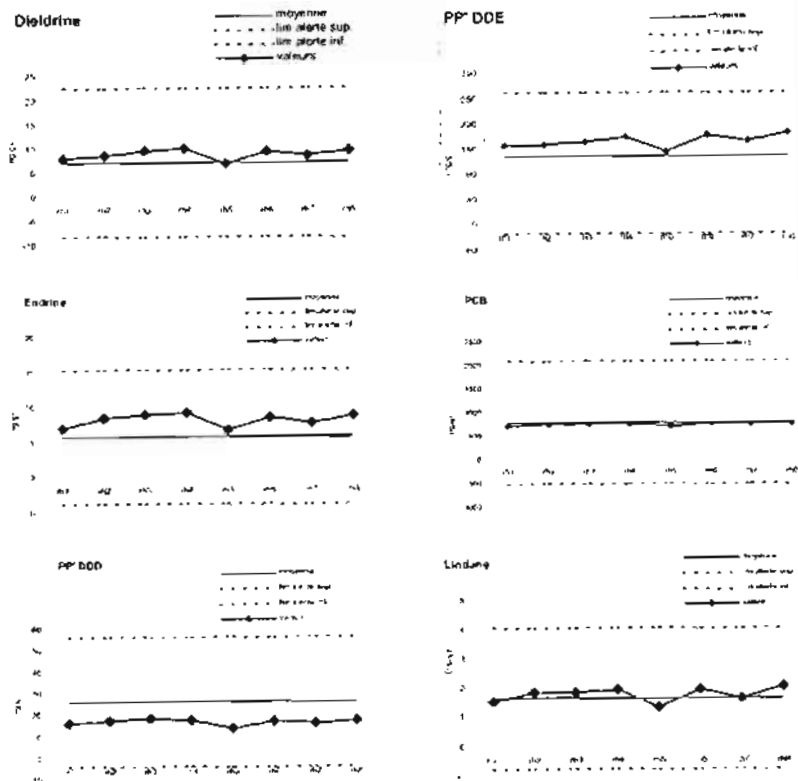
GEMS-MARS 1995 du centre OMS pour le contrôle de la pollution de l'environnement et de l'agence pour la protection de l'environnement des ETATS UNIS [19]. A cette solution, nous avons ajouté du PCB 1260. La majorité des résultats d'analyse correspondant à chaque composé sont sous contrôle (figure N°6). Exceptionnellement, nous observons des cas où les mesures dans une série sont hors de la limite d'alerte. L'endrine, le PP' DDD et le PP' DDE sont hors de la zone de la limite inférieure d'alerte. Pour ces composés, les résultats d'analyse des échantillons environnementaux de la dite série sont corrigés avec le rendement du 9-Bromophénanthrène dopé à l'échantillon au début de chaque extraction.

IV - CONCLUSION

L'analyse des résidus de composés organochlorés dans les différents milieux environnementaux est certainement maîtrisée en dépit des difficultés méthodologiques réelles. Cependant l'homogénéité des résultats n'est pas toujours assurée. Les facteurs responsables sont multiples allant des effets de la matrice aux pertes liées au processus d'extraction et de purification jusqu'à la durée de l'étude.

Le concept de contrôle de qualité a été appliquée à cette méthode d'analyses (extraction, purification, analyse CPG/ECD) de pesticides organochlorés et des PCB. Dans ce cadre, nous avons déterminé le domaine de linéarité, évalué les paramètres de qualité qui sont la PPQD, la LDM, les rendement et le coefficient de variation. En plus, la carte de contrôle de chaque composé construite à partir des résultats d'exercices d'intercalibration a permis de montrer que les résultats dans l'ensemble sont satisfaisants. Cette étude montre qu'en appliquant le concept de contrôle qualité analytique à une méthode simple et moins coûteuse, l'on parvient à obtenir des résultats satisfaisants et comparables dans l'ordre de grandeurs des concentrations rencontrées dans les milieux aquatiques.

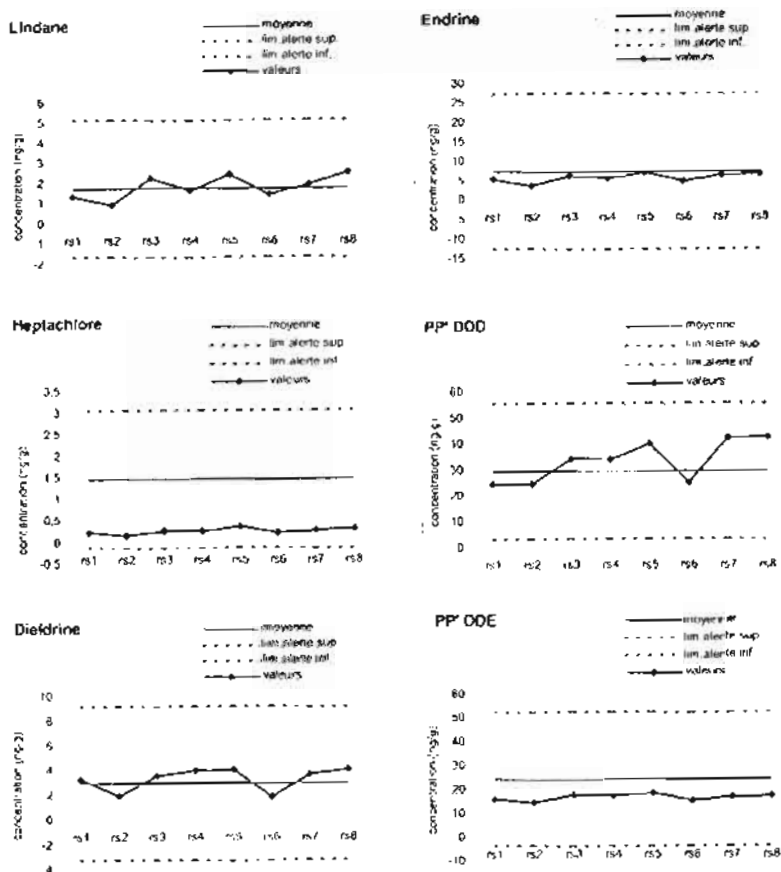
Figure N°4 : Courbe de contrôle du Thon AIEA 351



Rh : série d'analyse des huîtres.

— Mesure d'un échantillon de thon 351 dans une série d'analyses effectuée au CIAPOL.

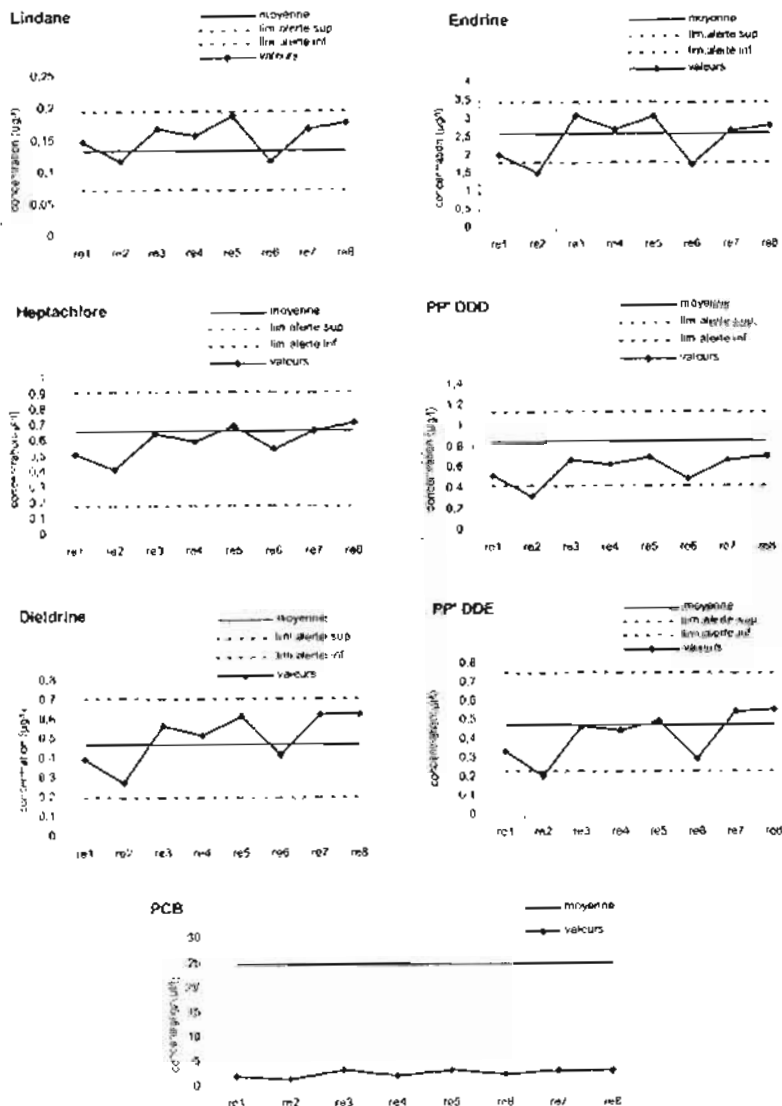
Figure N°5 : Courbe de contrôle du sédiment AIEA 357



Rs : série d'analyse des sédiments

— Mesure d'un échantillon de Sédiments 357 dans une série d'analyses effectuée au CIAPOL

Figure N°6 : Courbes de contrôle des données FGMS WATERS QC 95



Re : série d'analyse des eaux
 — Mesure d'un échantillon d'eau QC 95 GEMS WATER dans une série d'analyses effectuée au CIAPOL

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - GROB R. RGE (1987), N°8 septembre, 55-62.
- [2] - BOUSSAHEL R. BOULAND S. MOUSSAHOU K.M., *Spectra Analyse* (2000) n°213, 2000 27-29.
- [3] - MASSAT F. LAURENTA., *Spectra Analyse* (1999), N° 208, 23-29.
- [4] - BERNARD M., Echantillonnage et analyse du matériel biologique. Manuel des méthodes de la recherche sur l'environnement aquatique 3^e partie, FAO doc. Technique sur la pêche n°158, 1977.
- [5] - MARCHAND M., Dosage des composés organochlorés Manuel des analyses chimiques en milieu marin Edition Jouve, France page 367-380 ,1983.
- [6] - PNUE, Méthode de référence pour les études de la pollution marine / assurance de la qualité et bonne pratique au laboratoire n°6 et n°57, 1994.
- [7] - FEINBERG M., *Spectra Analyse* (2000), N° 213, 13-17.
- [8] - BLP bonne pratique de laboratoire. Décret de la république française 90-206 du 07 mars 1990.
- [9] - ISO guide 25, Prescription générale concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais. ISO,Genève.1998.
- [10] - LAUENSTEIN G.G, CANTILLO A. Y., Sampling and analytical method of the NOAA national status and trend program, National benthic surveillance and mussel watch projects 1984-1992 : vol I-IV. tech memo NOS ORCA 71. NOAA/NOS/ORCA, Silver Spring, MD. 1992.
- [11] - QUASIMENE, Quality Assurance of information for marine environment. Monitoring in Europe Po Box 101 Victoria road Aberdeen Scotland AB9 8 DB. Edition Kathérine Keay issue 2 february 1994.

[12] - SEBASTIEN O. K., Contribution à la mise au point des pesticides organochlorés accumulés dans les huîtres. Mémoire DEA des sciences physiques des structures Université de Cocody 1995.

[13] - GELLER S ; STATISTIQUE 4^e édition Masson 1981, Paris.

[14] - KATEMEN G., PIJPERESF.W., Quality control in analytical chemistry John Wiley and Sam Inc. New York 1981.

[15] - CANTILLO A.Y., LAUENSTEIN G.G., Fresenius *J.Anal Chem.*(1995), 152-156.

[16] - FAJGLIS., AMBRUS, Principles and practices of methods validation. AOAC, FAO, AIEA, IUPAC., The royal society of chemistry edition 2000.

[17] - VILLENEUVE. J.P., MEEL. D., Chlorinated hydrocarbon in tuna. Homogenate IAEA 351 results of world wide exercise. MESL. I.L.R.M intercalibration exercise report n° 44 december 1989.

[18] - VILLENEUVE. J.P. . MEEL. D., Chlorinated hydrocarbon in sediment IAEA 357 results of world wide exercise. MESL. I.L.R.M intercalibration exercise report n° 51 june 1992.

[19] - Centre OMS, Collaborateur pour le contrôle de la pollution de l'environnement. Q.C 95 GEMS WATER mars 1995.