



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie – Benzène/HAP/Métaux

Surveillance des HAP

**Comparaison interlaboratoires sur les Hydrocarbures
Aromatiques Polycycliques (HAP)**

Rapport final

Mars 2013

Programme 2012

S. VERLHAC (INERIS)

B. LALERE (LNE)





PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDE et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Comparaison inter laboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Rapport final

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie – Benzène/HAP/Métaux Surveillance des HAP

Programme financé par la
Direction Générale de l'Énergie et du Climat (DGEC)

2012

Stéphane VERLHAC

Ce document comporte 80 pages (hors couverture et annexes)

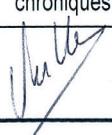
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	S.VERLHAC	E.LEOZ	N.ALSAC
Qualité	Coordonnateur de la CIL Direction des risques chroniques	Responsable unité CIME Direction des risques chroniques	Responsable pôle CARA Direction des risques chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
1. INTRODUCTION	8
2. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI	9
2.1 Organisation de l'essai.....	9
2.2 Laboratoires participants	10
2.3 Choix des HAP	10
2.4 Préparations et validation des matériaux	11
2.4.1 Préparation des matériaux d'essai.....	11
2.4.1.1 Solutions étalons (LNE).....	11
2.4.1.2 Filtres synthétiques (LNE)	11
2.4.1.3 Matériaux liquides « Extraits de filtres » (INERIS).....	12
2.4.1.4 Matériaux solides « filtres » (INERIS).....	12
2.4.2 Caractérisation des matériaux d'essai	12
2.4.2.1 Certification des solutions étalons	12
2.4.2.2 Filtre synthétique F3.....	13
2.5 Exploitation statistique des résultats	14
3. RESULTATS DE LA COMPARAISON INTER LABORATOIRES	14
3.1 Résultats obtenus avec les étalons de références certifiés.....	15
3.1.1 Résultats bruts (Moyennes et écarts-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population)	15
3.1.2 Moyennes générales et écarts-types de l'essai	17
3.1.3 Comparaison pour chaque laboratoire a la valeur Ine pour le BaP.....	20
3.1.4 Evaluation des résultats des laboratoires par les scores Z.....	23
3.2 Résultats obtenus avec les extraits.....	32
3.2.1 Résultats bruts (Moyennes et écarts-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population)	32
3.2.2 Moyennes générales et écarts-types de l'essai	34
3.2.3 Evaluation des résultats des laboratoires par les Scores Z	36
3.3 résultats obtenus avec les filtres	41
3.3.1 Résultats bruts (Moyennes et écarts-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population)	41

3.3.2 Moyennes générales et écarts-types de l'essai	44
3.3.3 Evaluation des résultats des laboratoires par les scores Z.....	48
4. DISCUSSIONS DES RESULTATS	56
4.1 Concentrations des matériaux d'essais liquide	56
4.2 Limite de quantification (LQ) et limite de détection (LD).....	57
4.3 Résultats sur les étalons	59
4.3.1 Comparaison à la valeur de référence certifiée	59
4.3.2 Résultats des Scores Zeta.....	60
4.4 Résultats sur le blanc de filtre F4	68
4.5 Résultats particuliers du filtre de référence F3	69
4.6 Accord avec les prescriptions de la directive : incertitude élargie	72
4.7 Evolution par rapport aux années précédentes.....	74
5. CONCLUSIONS	79
6. LISTE DES ANNEXES	80

RESUME

Dans le cadre de l'assistance aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), un essai de comparaison inter laboratoires analytique a été organisé par le LCSQA (l'INERIS en collaboration avec le LNE) au second semestre 2012. Cet essai portait sur l'analyse du Benzo[a]pyrène ([B[a]P) et des autres HAP concernés par la directive 2004/107/CE du 15 décembre 2004 ainsi que sur le phénanthrène et le fluoranthène.

La norme NF EN 15549¹ étant seulement applicable pour le B[a]P, les laboratoires ont mis en œuvre leurs propres méthodes analytiques pour les autres HAP, ce qui a permis d'obtenir des informations sur les performances analytiques des laboratoires et sur les améliorations possibles, et au final, de compléter les éléments de comparabilité des données au niveau national.

Chaque participant a reçu les matériaux suivants :

- Trois matériaux de référence certifiés (MRC) préparés par le LNE, constitués de trois solutions étalons notées : Etalon 1, Etalon 2 et Etalon 3, présentant des concentrations différentes ;
- Un matériau de référence préparé par le LNE qui consistait en un filtre synthétique dopé par des particules noté Filtre 3 ;
- Deux matériaux préparés par l'INERIS à partir d'un prélèvement réel sur membrane en quartz notés : Extrait 1 et Extrait 2 ;
- Trois matériaux solides (poinçons de filtre) contenus dans des boîtes de Pétri préparés par l'INERIS et issus de prélèvements réels pour deux d'entre eux, le troisième étant un blanc de terrain. Les prélèvements ont été effectués sur filtre en quartz à l'aide d'un préleveur grand volume de type ANDERSEN, équipé d'une tête PM₁₀, à un débit de 70 m³/h. Chaque filtre était découpé avec un emporte-pièce en 16 morceaux de 47 mm de diamètre. Trois filtres notés : Filtre 1, Filtre 2 et Filtre 4 ont ainsi été envoyés aux participants.

Cet exercice comprenait des matrices de concentrations très différentes afin de prendre en compte les gammes de travail habituelles des laboratoires réalisant l'analyse de filtres issus de prélèvements haut débit ou bas débit.

Le traitement statistique robuste des résultats a permis d'identifier une constance des performances des laboratoires dans l'analyse des filtres et des extraits, et toujours un problème pour l'analyse des étalons faiblement concentrés.

Par ailleurs, peu de laboratoires participants (5/13) sont aptes à respecter les recommandations du guide national² pour les analyses de HAP concernant le respect des limites de quantification pour le prélèvement bas débit. Les AASQA réalisant de tels prélèvements sont invitées à porter une attention particulière aux performances de leur laboratoire d'analyse.

¹ NF EN 15549. Qualité de l'air. Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant. Juillet 2008.

² LCSQA, Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts, A.Albinet, 2011.

1. INTRODUCTION

Depuis 2008 la surveillance des HAP en France et en Europe est obligatoire (directive 2004/107/CE).

L'article 9 de l'arrêté du 21 octobre 2010 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air et à l'information du public exige « la participation aux essais d'inter comparaisons destinées aux laboratoires réalisant les analyses chimiques pour le compte des organismes agréés de surveillance de la qualité de l'air ». Pour répondre à cette exigence, le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) a choisi une périodicité de 2 ans pour l'organisation des comparaisons inter laboratoires pour les HAP.

Des mesures fixes et/ou indicatives pour les HAP, avec une incertitude inférieure à 50 %, doivent être mises en place dans les zones et/ou les agglomérations, dans lesquelles les niveaux de concentrations de ce composé (en moyenne annuelle sur les PM₁₀) sont comprises entre 0,4 ng/m³ et 0,6 ng/m³, ainsi que dans les zones et/ou les agglomérations, dans lesquelles les niveaux de concentration du B[a]P sont supérieures à 0,6 ng/m³ ou dépassent la valeur cible de 1 ng/m³. D'autres HAP sont également à surveiller, mais sur un nombre limité de sites de mesure.

Afin de connaître les niveaux de concentration du B[a]P sur tout le territoire, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) ont réalisé (ou sont en train de réaliser) une évaluation préliminaire sur toutes les zones et/ou agglomérations définies dans leur territoire d'action.

Que ce soit pour la réalisation de l'évaluation préliminaire ou pour la surveillance proprement dite de ces composés en France, les AASQA doivent travailler avec des laboratoires d'analyse afin d'extraire et d'analyser les filtres prélevés sur le terrain.

De ce fait, un nouvel exercice de comparaison inter laboratoires destiné aux laboratoires déjà associés aux AASQA, ainsi qu'à des futurs laboratoires qui seront amenés à réaliser des analyses de HAP pour des AASQA, a été organisé cette année par le LCSQA.

Bien que les objectifs de cet essai de comparaison inter laboratoires puissent paraître différents, ils restent nécessaires et complémentaires, que cela soit pour les laboratoires participants ou pour les AASQA.

Pour les laboratoires, ce type d'exercice permet **l'identification des problèmes** liés à l'analyse des HAP à de très faibles concentrations dans une matrice souvent complexe, avec comme **objectif final, l'adéquation et l'amélioration des techniques** utilisées par rapport aux supports et à la matrice étudiée. De plus, cet exercice permettra d'identifier les problèmes liés à la mise en application de la norme NF-EN-15549³ (2008) qui doit être appliquée pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant.

Pour les AASQA ce type d'exercice facilite **l'inter comparabilité des données** dans tout le territoire et permet **d'estimer les incertitudes élargies** de la méthode en absence de calcul théorique.

³ NF EN 15549. Qualité de l'air. Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant. Juillet 2008.

En 2012, la comparaison inter laboratoires organisé par le LCSQA a consisté en l'envoi aux laboratoires participants de trois matrices différentes :

- solutions étalons certifiées (préparées par le LNE) ;
- extraits de filtres (prélevés et extraits par l'INERIS) ;
- filtres (prélevés par l'INERIS et un filtre synthétique préparé par le LNE).

Les concentrations ambiantes équivalentes des différents matériaux d'essai ont été choisies de façon à simuler **un prélèvement de 24 heures avec des appareils de prélèvement haut et bas débit**, au niveau des concentrations cibles à respecter par rapport aux préconisations de la directive et de la norme NF EN 15549.

Sont présentés dans ce rapport, l'organisation de l'essai, la préparation des matériaux soumis à l'essai ainsi que les résultats obtenus après traitement statistique. Enfin les résultats sont discutés dans une dernière partie, incluant l'évaluation du respect de la directive, l'évaluation de la performance des incertitudes des laboratoires par les scores zeta ainsi que leurs limites de quantification.

Ce rapport annule et remplace le rapport intermédiaire DRC-12-126720-13396A.

2. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI

2.1 ORGANISATION DE L'ESSAI

Les dates cibles de la CIL HAP 2012 sont présentées dans le Tableau 1.

Date d'envoi des matériaux d'essais	Date de réception des matériaux d'essais	Date de restitution des résultats	Date d'envoi du rapport intermédiaire	Date d'envoi du rapport final
Lundi 17 septembre 2012	Entre le mardi 18 septembre et le vendredi 21 septembre 2012	Lundi 29 octobre 2012	Début décembre 2012	Mars 2013

Tableau 1 : Dates cibles de la CIL HAP 2012

2.2 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Suite à la sollicitation des AASQA et du LCSQA, quatorze laboratoires se sont inscrits à la comparaison inter laboratoires. Afin de préserver leur anonymat, un code confidentiel leur a été attribué. Les laboratoires sont listés ci-dessous dans un ordre aléatoire.

- Laboratoire des Pyrénées, Lagor
- CARSO – LSEHL, Lyon
- IANESCO, Poitiers
- GIE LIC, Schiltigheim
- Laboratoire chimie environnement, Marseille
- Laboratoire départemental de l'eau de la Haute Garonne, Launaguet
- EUROFINS-IPL-Nord, Lille
- Laboratoire de Rouen, Rouen
- Laboratoire de chimie moléculaire et environnement, Le Bourget du Lac
- Micropolluants technologie SA, Saint-Julien-les-Metz
- Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris, Paris
- LMSPC, Strasbourg
- Laboratoire nationale de métrologie et d'essai, Paris
- Institut national de l'environnement industriel et des risques, Verneuil en Halatte

2.3 CHOIX DES HAP

Le choix des HAP à mesurer dans les matériaux d'essai correspond à la liste des HAP de la directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004. Ont été ajoutés à cette liste le phénanthrène et le fluoranthène afin de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus depuis 2004 ainsi que pour évaluer l'aptitude des laboratoires à analyser des HAP de volatilité plus importante (Tableau 2).

Tableau 2 : Liste des HAP à analyser (* HAP cités dans la directive)

Benzo[a]pyrène* B[a]P	
Phénanthrène PHE	Benzo[j]fluoranthène* B[j]F
Benzo[a]anthracène* B[a]A	Benzo[k]fluoranthène* B[k]F
Fluoranthène FLU	Dibenzo[a,h]anthracène* D[a,h]A
Benzo[b]fluoranthène* B[b]F	Indeno[1,2,3-cd]pyrène* In[1,2,3,c,d]P

2.4 PREPARATIONS ET VALIDATION DES MATERIAUX

2.4.1 PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAI

Trois différents types de matériaux d'essai préparés par le LNE et l'INERIS ont été expédiés le 17 septembre 2012 par transport express dans un caisson isotherme. L'utilisation de matériaux liquides de référence certifiés permet de valider la chaîne analytique de chaque laboratoire, alors que l'utilisation de filtres permet de tester l'ensemble de la chaîne analytique (extraction, concentration, purification si nécessaire et analyse) de chaque laboratoire.

Ces matériaux d'essai sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Matériaux d'essai de la CIL HAP 2012

Référence	Matrice / solvant	Quantité/ conditionnement	Commentaires
ET1 : Etalon 1	Toluène	Un flacon (1,5 ml)	Etalon de référence certifié par le LNE
ET2 : Etalon 2	Toluène	Un flacon (1,5 ml)	
ET3 : Etalon 3	Toluène	Un flacon (1,5 ml)	
EX1 : Extrait 1	Dichlorométhane	Un flacon (1,5 ml)	Extrait de filtre réel prélevé en milieu péri urbain
EX2 : Extrait 2	Dichlorométhane	Un flacon (1,5 ml)	
F1 : Filtre réel		Un filtre de diamètre 47mm	Filtre réel prélevé en milieu péri urbain
F2 : Filtre réel		Un filtre de diamètre 47mm	
F3 : Filtre synthétique		Un filtre de diamètre 47mm	Filtre chargé artificiellement préparé par le LNE
F4 : Filtre blanc de laboratoire		Un filtre de diamètre 47mm	Filtre calciné à 500 °C durant 2 h

2.4.1.1 SOLUTIONS ETALONS (LNE)

Trois solutions étalons ont été préparées par le LNE dont les concentrations ont été sélectionnées à partir des seuils réglementaires, des débits de prélèvement et des concentrations observées sur des échantillons réels.

Dans un premier temps, pour chaque composé, des solutions mères ont été préparées en réalisant cinq pesées des produits purs (environ 5 mg) mis en solution dans environ 60 mL de toluène dont la masse a été mesurée.

La solution étalon 1 a ensuite été préparée dans le toluène par gravimétrie par dilution des solutions mères ci dessus (100ml de solution 1 a été préparée).

Les solutions étalons 2 et 3 ont été obtenues par dilution gravimétrique dans le toluène de la solution étalon 1 :

- Solution étalon 2 : dilution par 30 de la solution étalon 1
- Solution étalon 3 : dilution par 143 de la solution étalon 1

2.4.1.2 FILTRES SYNTHETIQUES (LNE)

Le filtre F3 provient d'un lot de 74 filtres. Dans un premier temps, les cendres d'incinération ont été tamisées avec un tamis de 25 µm. Puis elles ont été dopées avec une solution synthétique. Enfin environ 15 mg ($\pm 0,5$ mg) de particules dopées sont « déposées » sur un filtre Whatman Grade QMA par écrasement. Les filtres sont conservés à 4 ± 3 °C à l'abri de la lumière.

2.4.1.3 MATERIAUX LIQUIDES « EXTRAITS DE FILTRES » (INERIS)

Deux matériaux liquides correspondant à des niveaux de concentrations différents ont été préparés par l'INERIS à partir de plusieurs prélèvements réels effectués sur filtre en quartz à l'aide d'un préleveur grand volume de type ANDERSEN, équipé d'une tête PM₁₀, à un débit de 70 m³/h.

2.4.1.4 MATERIAUX SOLIDES « FILTRES » (INERIS)

Deux matériaux solides (poinçons de filtre) contenus dans des boîtes de Pétri et issus de prélèvements réels effectués sur filtre en quartz à l'aide d'un préleveur grand volume de type ANDERSEN, équipé d'une tête PM₁₀, à un débit de 70 m³/h ont été préparés par l'INERIS. Chaque filtre a été découpé avec un emporte-pièce en 16 morceaux de 47 mm de diamètre selon la Figure 1 :

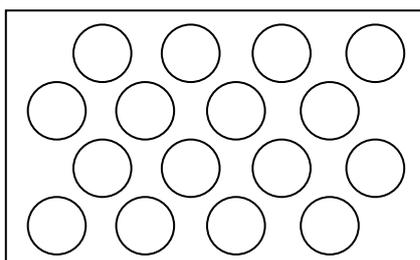


Figure 1 : Découpage des filtres de l'appareil ANDERSEN

2.4.2 CARACTERISATION DES MATERIAUX D'ESSAI

L'ensemble des matériaux envoyés aux participants lors de cette comparaison ont été soumis aux tests d'homogénéité et de stabilité décrits dans la norme NF ISO 13528 et dans les procédures internes INERIS.

Suite à ces tests, l'ensemble des matériaux d'essais envoyés aux participants ont été jugés suffisamment stables et homogènes sur la durée de l'essai.

2.4.2.1 CERTIFICATION DES SOLUTIONS ETALONS

La certification de la concentration de la solution étalon 1 a été réalisée par dilution isotopique et analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les composés utilisés pour la dilution isotopique sont des HAP marqués au carbone 13.

Les concentrations en HAP des solutions étalons 2 et 3 sont faibles donc non quantifiables en GC/MS à des niveaux d'incertitude attendus pour des solutions certifiées. Comme elles ont été préparées par gravimétrie à partir de la solution étalon 1, leurs concentrations ont été calculées théoriquement à partir des masses pesées lors des dilutions.

Le Tableau 4 résume les concentrations des solutions étalons envoyées aux participants.

Tableau 4 : Concentrations des solutions étalons préparées pour la comparaison inter laboratoire de 2012

Composés	Solution 1		Solution 2		Solution 3	
	ng de composé/ml de toluène	Incertitude U(k=2) (ng/ml)	ng de composé/ml de toluène	U(k=2) (ng/ml)	ng de composé/ml de toluène	U(k=2) (ng/ml)
Benzo[a]anthracène	227.7	3.8	7.64	0.13	1.64	0.03
Benzo[a]pyrène	321.1	4.1	10.78	0.14	2.31	0.04
Benzo[b]fluoranthène	398.7	4.6	13.38	0.16	2.87	0.04
Benzo[k]fluoranthène	229.3	3.8	7.69	0.13	1.65	0.03
Dibenzo[a,h]anthracène	226.8	3.8	7.61	0.13	1.63	0.03
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	596.0	5.8	20.00	0.20	4.29	0.06
Phénanthrène	1239	11	41.57	0.35	8.92	0.11
Benzo[j]fluoranthène	237.2	3.5	7.96	0.12	1.71	0.03
Fluoranthène	616.3	5.9	20.68	0.20	4.44	0.06

L'incertitude a été évaluée à partir de l'incertitude de mesure ainsi que de la reproductibilité inter flacons qui tient compte des incertitudes liées à l'homogénéité. Au vu des résultats de l'évolution des concentrations au cours du temps, l'incertitude liée à la stabilité est considérée comme négligeable.

2.4.2.2 FILTRE SYNTHETIQUE F3

Le lot de filtres F3 a été caractérisé par dilution isotopique et analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, les concentrations sont indiquées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Concentrations en HAP du filtre synthétique F3

Composé	Valeur ng	Incertitudes U(k=2) (ng)
Phénanthrène	273	12
Benzo(a)Anthracène	403	13
Benzo(b)fluoranthène	1068	26
Benzo(k)fluoranthène	629	15
Benzo(j)fluoranthène	591	15
Benzo(a)pyrène	476	23
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	1118	22
Dibenzo(a,h)anthracène	412	10

2.5 EXPLOITATION STATISTIQUE DES RESULTATS

Le traitement statistique des résultats répond à la norme NF EN ISO/CEI 17043. Il est effectué par l'INERIS conformément aux prescriptions :

- des normes 1, 2 et 5 de la série NF ISO 5725 : « Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure »,
- de la norme NF ISO 13528 : « Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons inter laboratoires »,
- de la norme NF X06-050 « Application de la statistique – Etude de la normalité d'une distribution ».

La détermination des valeurs assignées dépend du type de matériaux d'essais mis en œuvre :

- Lorsque des matériaux d'essais préparés à partir de matrices réelles représentatives de l'environnement sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée repose sur le consensus des résultats de l'ensemble de la population participant à l'essai. Elle est calculée à l'aide de méthodes statistiques robustes. Sont concernés dans cette CIL, l'ensemble des filtres et des extraits. Bien que les concentrations du filtre F3 aient été caractérisées, ce dernier a été considéré pour l'ensemble de la CIL comme un matériau d'essai non certifié. Ceci est expliqué plus en détails dans le paragraphe 4.5.
- Lorsque des matériaux d'essais de type matériau certifié (solution étalon certifiée) sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée repose sur la valeur de référence du matériau certifié utilisé. Sont concernées dans cette CIL uniquement les solutions étalons.

L'intérêt de l'analyse robuste est que les calculs de la valeur assignée (valeur de référence), les intervalles de confiance et les statistiques de performance ne sont pas affectés par le jugement de l'analyste des données. **Les résultats des participants sont traités en toute impartialité et transparence.**

L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude choisit est égal à l'écart-type robuste. Il est déterminé à partir des résultats des participants en appliquant l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528.

3. RESULTATS DE LA COMPARAISON INTER LABORATOIRES

Des 14 laboratoires inscrits à la comparaison inter laboratoires, 13 ont rendu des résultats.

Pour tous les matériaux d'essai, lorsqu'un laboratoire rend un résultat inférieur à la limite de détection, le résultat est accepté et la valeur donnée est notée et comptabilisée comme telle, mais, afin de ne pas biaiser le résultat final, elle est écartée par la suite par un avis d'expert avant la réalisation des tests statistiques.

Par décision du groupe consultatif interne, le laboratoire 12220 a été exclu du traitement statistique de l'ensemble des filtres en raison de son hétérogénéité dans le rendu des résultats.

De plus, le laboratoire 12202 a été exclu de l'ensemble des traitements statistiques pour non respect répété des consignes.

Les résultats de ces deux laboratoires sont tout de même présentés dans les tableaux récapitulatifs des données brutes en annexe de ce rapport mais n'ont pas été intégrés aux calculs statistiques.

3.1 RESULTATS OBTENUS AVEC LES ETALONS DE REFERENCES CERTIFIES

3.1.1 RESULTATS BRUTS (MOYENNES ET ECARTS-TYPES DE REPRODUCTIBILITE SUR L'ENSEMBLE DE LA POPULATION)

Les Tableaux 6 à 8 présentent les résultats bruts obtenus pour l'ensemble des laboratoires : la valeur moyenne obtenue pour toute la population, le coefficient de variation de la reproductibilité inter laboratoire (CV_R), et le coefficient de variation de la répétabilité intralaboratoire ($CV_{rép}$).

Tableau 6 : Résultats bruts de l'étalon 1

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CV _{rép} en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	235,510	30,080	0,128	0,031	13
Benzo_a_pyrène	363,845	53,563	0,147	0,053	13
Benzo_b_fluoranthène	415,224	73,747	0,178	0,022	10
Benzo_j_fluoranthène	181,105	75,518	0,417	0,051	8
Benzo_k_fluoranthène	210,133	38,468	0,183	0,031	12
Somme b+j+k	669,935	376,942	0,563	0,044	5
Dibenzo_a,h_anthracène	256,761	84,502	0,329	0,065	13
Fluoranthène	566,105	190,453	0,336	0,026	13
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	645,263	116,540	0,181	0,041	13
Phénanthrène	1177,093	116,736	0,099	0,019	13

Tableau 7 : Résultats bruts de l'étalon 2

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	9,244	3,607	0,390	0,045	12
Benzo_a_pyrène	12,393	2,295	0,185	0,056	12
Benzo_b_fluoranthène	18,040	12,341	0,684	0,021	9
Benzo_j_fluoranthène	4,878	4,046	0,829	0,037	6
Benzo_k_fluoranthène	7,692	1,778	0,231	0,061	11
Somme b+j+k	20,803	12,139	0,584	0,040	6
Dibenzo_a,h_anthracène	12,404	12,105	0,976	0,069	12
Fluoranthène	25,689	16,365	0,637	0,141	12
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	20,825	4,597	0,221	0,083	12
Phénanthrène	40,086	11,640	0,290	0,059	12

Tableau 8 : Résultats bruts de l'étalon 3

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	4,650	5,458	1,174	0,061	12
Benzo_a_pyrène	4,482	3,219	0,718	0,062	12
Benzo_b_fluoranthène	9,224	15,542	1,685	0,040	9
Benzo_j_fluoranthène	3,111	3,860	1,241	0,032	6
Benzo_k_fluoranthène	3,292	3,095	0,940	0,063	11
Somme b+j+k	5,396	7,511	1,392	0,032	6
Dibenzo_a,h_anthracène	8,413	14,170	1,684	0,037	11
Fluoranthène	8,825	13,170	1,492	0,038	12
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	7,628	6,501	0,852	0,054	12
Phénanthrène	10,139	4,737	0,467	0,036	12

3.1.2 MOYENNES GENERALES ET ECARTS-TYPES DE L'ESSAI

Les Tableaux 9 à 11 présentent les valeurs calculées, pour chaque substance après traitements statistiques selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5.

Tableau 9 : Résultats obtenus après traitement statistique pour l'étalon 1

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Valeur de référence certifiée XMRC	Moyenne robuste x*	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude s*	Incertitude type ux* de la moyenne robuste	Ecart-type robuste w*	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR	Ecart type de répétabilité Sr
Benzo_a_anthracène	228,700	232,648	14,149	5,106	8,276	13,531	15,861	8,276
Benzo_a_pyrène	321,100	359,760	47,893	17,282	27,847	45,824	53,622	27,847
Benzo_b_fluoranthène	398.7	411,540	50,849	20,100	10,300	50,588	51,626	10,300
Benzo_j_fluoranthène	237,200	208,281	19,768	9,339	12,850	18,695	22,685	12,850
Benzo_k_fluoranthène	229,300	198,729	12,976	4,891	6,664	12,541	14,202	6,664
Somme b+j+k	865,200	837,418	56,035	35,022	53,145	49,334	72,514	53,145
Dibenzo_a,h_anthracène	226,800	246,894	50,809	18,334	15,441	50,219	52,540	15,441
Fluoranthène	616,300	599,871	55,347	20,860	16,461	54,731	57,153	16,461
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	596,000	642,552	129,987	46,905	15,356	129,760	130,665	15,356
Phénanthrène	1239,000	1181,933	116,294	41,964	24,491	115,648	118,213	24,491

Tableau 10 : Résultats obtenus après traitement statistique pour l'étalon 2

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Valeur de référence certifiée XMRC	Moyenne robuste x*	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude s*	Incertitude type ux* de la moyenne robuste	Ecart-type robuste w*	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR	Ecart type de répétabilité Sr
Benzo_a_anthracène	7,640	8,370	1,262	0,526	0,316	1,252	1,292	0,316
Benzo_a_pyrène	10,780	12,527	2,656	1,001	0,794	2,626	2,743	0,794
Benzo_b_fluoranthène	13,380	13,919	3,280	1,449	0,422	3,273	3,300	0,422
Benzo_j_fluoranthène	7,960	6,419	0,799	0,577	0,487	0,761	0,903	0,487
Benzo_k_fluoranthène	7,690	6,907	1,087	0,453	0,467	1,062	1,160	0,467
Somme b+j+k	29,030	25,123	4,595	2,872	1,139	4,560	4,700	1,139
Dibenzo_a,h_anthracène	7,610	8,928	3,275	1,448	0,750	3,254	3,339	0,750
Fluoranthène	20,680	22,074	5,306	2,211	1,252	5,269	5,416	1,252
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	20,000	21,541	4,808	1,900	1,664	4,735	5,019	1,664
Phénanthrène	41,570	41,712	4,340	1,636	2,683	4,128	4,923	2,683

Tableau 11 : Résultats obtenus après traitement statistique pour l'étalon 3

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Valeur de référence certifiée XMRC	Moyenne robuste x*	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude s*	Incertitude type ux* de la moyenne robuste	Ecart-type robuste w*	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR	Ecart type de répétabilité Sr
Benzo_a_anthracène	1,640	2,275	0,664	0,371	0,368	0,638	0,736	0,368
Benzo_a_pyrène	2,310	3,286	0,872	0,487	0,394	0,849	0,936	0,394
Benzo_b_fluoranthène	2,870	3,510	1,420	0,794	0,374	1,408	1,457	0,374
Benzo_j_fluoranthène	1,710	1,158	-	-	0,202	-	-	0,202
Benzo_k_fluoranthène	1,650	1,778	0,469	0,262	0,184	0,459	0,495	0,184
Somme b+j+k	6,230	3,323	0,810	0,716	0,348	0,791	0,864	0,348
Dibenzo_a,h_anthracène	1,630	2,508	1,449	0,906	0,304	1,441	1,473	0,304
Fluoranthène	4,440	5,430	1,282	0,717	0,539	1,254	1,365	0,539
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	4,290	4,980	1,920	1,073	0,428	1,908	1,955	0,428
Phénanthrène	8,920	10,437	2,107	0,931	0,642	2,083	2,179	0,642

3.1.3 COMPARAISON POUR CHAQUE LABORATOIRE A LA VALEUR LNE POUR LE BAP

Les figures 2 à 4 présentent les résultats obtenus pour le B[a]P pour chaque participant. Les laboratoires ayant rendu des résultats sous la forme « < LQ » n'apparaissent pas sur les graphiques. (NB : les laboratoires sont identifiés par la fin de leur numéro d'identification).

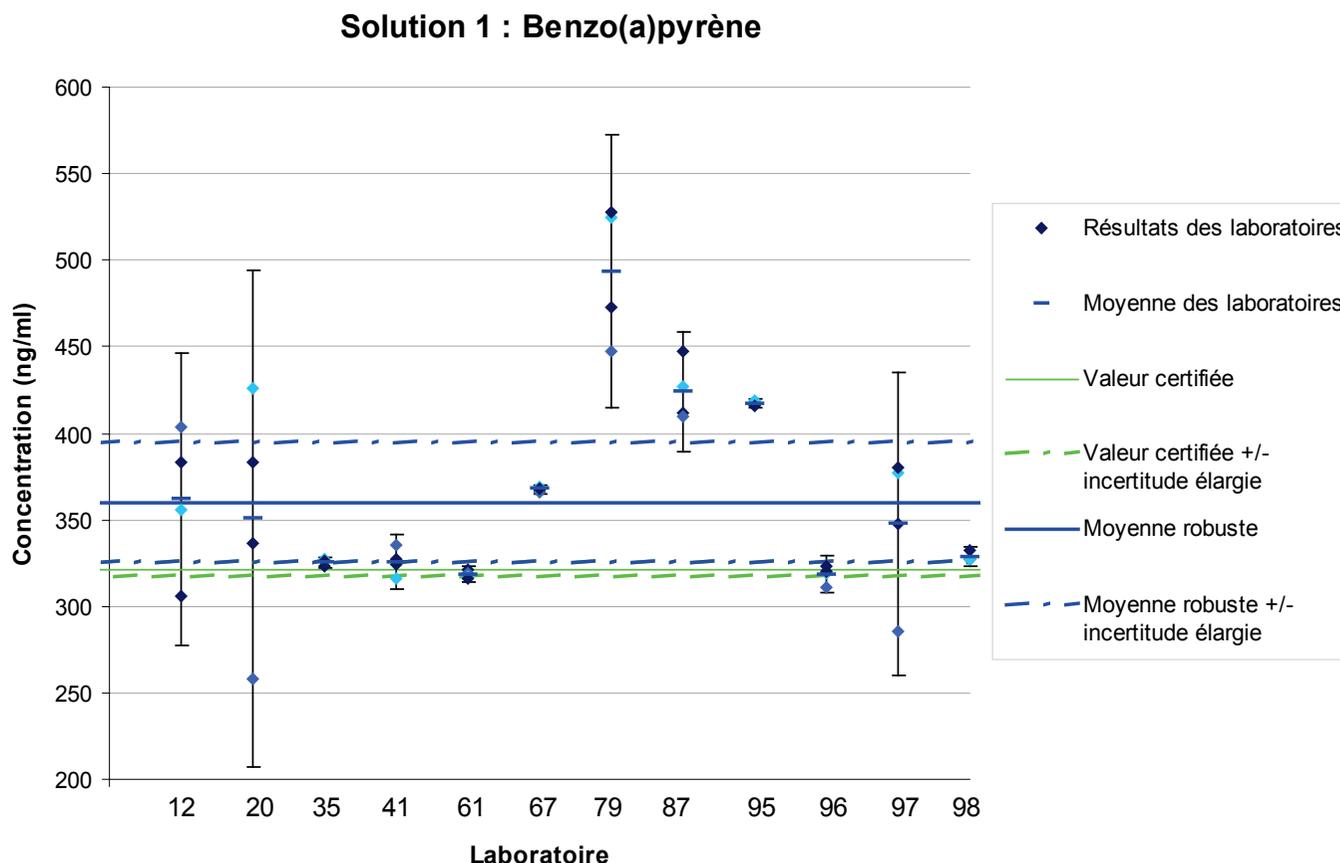


Figure 2 : Résultats de chaque laboratoire avec son écart-type par rapport à la valeur certifiée et à la moyenne robuste avec leurs incertitudes respectives pour la solution étalon 1.

Solution 2 : Benzo(a)pyrène

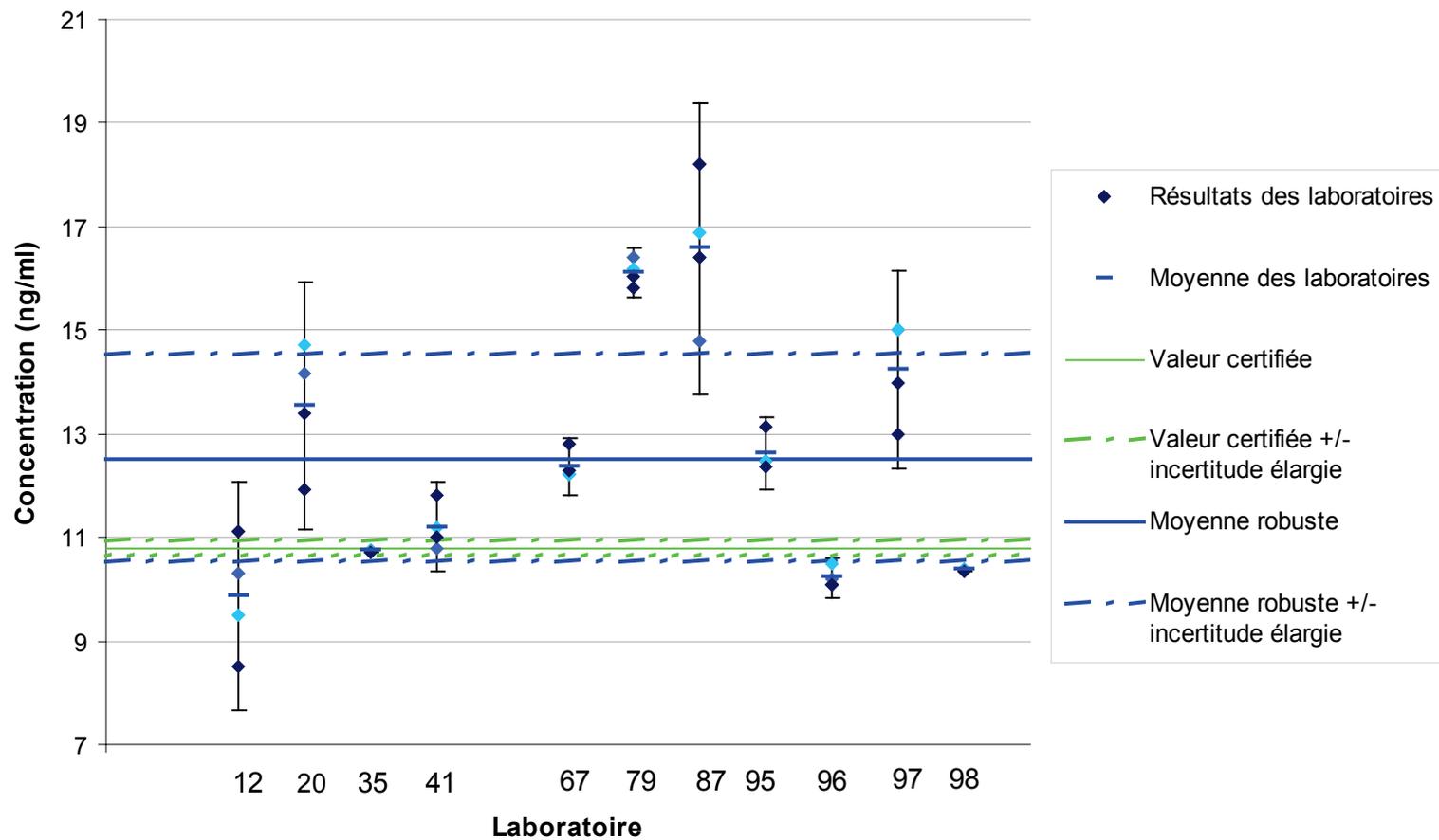


Figure 3 : Résultats de chaque laboratoire avec son écart-type par rapport à la valeur certifiée et à la moyenne robuste avec leurs incertitudes respectives pour la solution étalon 2.

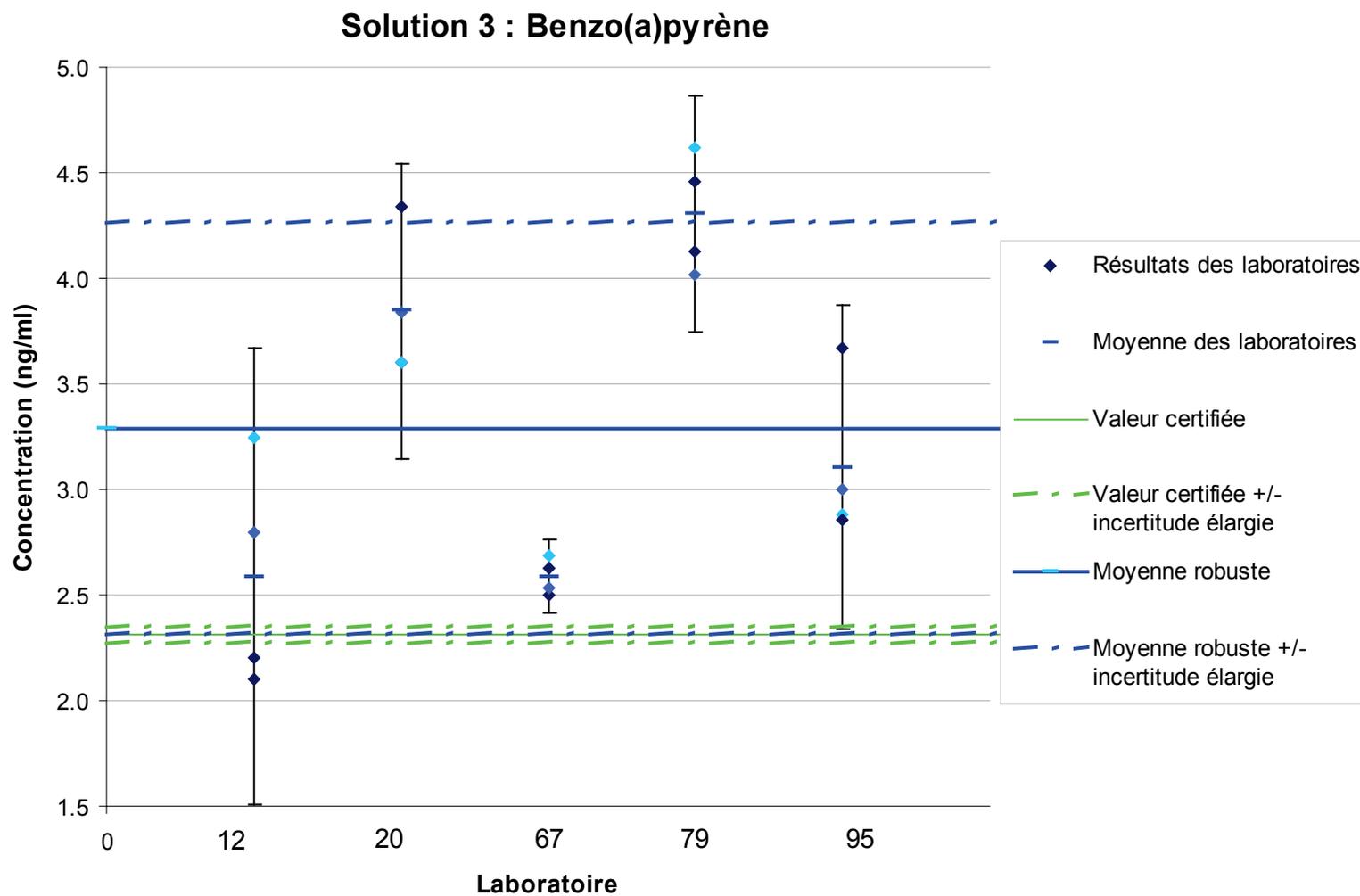


Figure 4 : Résultats de chaque laboratoire avec son écart-type par rapport à la valeur certifiée et à la moyenne robuste avec leurs incertitudes respectives pour la solution étalon 3.

3.1.4 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES PAR LES SCORES Z

Le Tableau 12 présente les règles de marquage utilisées dans les Tableaux 13 à 15. Ils présentent les résultats obtenus et les valeurs de scores Z par composé et par participant pour chaque matrice « étalon ». Les Figures 5 à 7 permettent de visualiser graphiquement les performances des laboratoires sur l'analyse de ces matrices.

Tableau 12 : Légende des tableaux des scores Z

Fond Gris	Laboratoire dont les Mesures ont été <u>exclues par Avis d'Expert ou correspondantes à une limite de quantification.</u>
Action	Résultat donnant lieu à un score Z supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0
Avertissement	Résultat donnant lieu à un score Z supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0

Pour le traitement statistique des résultats des étalons, les scores Z ont été calculés par rapport à la valeur de référence certifiée par le LNE et non pas la moyenne robuste des participants.

Tableau 13a : Résultats des scores Z pour l'étalon 1

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyrène		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202	-1,15	-							7,34	action
12212	-2,36	avertissement	0,86	-					-2,53	avertissement
12220	0,37	-	0,62	-	-2,24	avertissement	-11,93	action	-2,15	avertissement
12235	0,05	-	0,09	-	-0,02	-	-1,67	-	-3,14	action
12241	-0,49	-	0,09	-	1,55	-	-0,99	-	-3,69	action
12261	-0,12	-	-0,06	-	-0,16	-	-0,38	-	-0,84	-
12267	0,37	-	0,97	-	0,14	-	-1,66	-	-2,73	avertissement
12279	6,52	action	3,59	action	3,45	action			-0,04	-
12287	2,38	avertissement	2,15	avertissement	0,01	-			-2,25	avertissement
12295	0,54	-	2,01	avertissement	0,21	-	-0,58	-	-2,71	avertissement
12296	0,64	-	-0,05	-						
12297	0,56	-	0,56	-	0,59	-	-3,40	action	-1,94	-
12298	-0,47	-	0,16	-	-0,36	-	-1,90	-	-2,57	avertissement

Tableau13b : Résultats des scores Z pour l'étalon 1

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Somme b+j+k		Dibenzo_a,h_anthracène		Fluoranthène		Indéno_1,2,3_c,d_pyrène		Phénanthrène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202			-0,54	-	0,66	-	0,29	-	-0,15	-
12212	0,49	-	-1,39	-	-1,57	-	-1,00	-	-1,77	-
12220	-15,41	action	5,36	action	-11,02	action	1,17	-	0,10	-
12235	-1,34	-	0,09	-	-0,51	-	-0,13	-	-0,27	-
12241			0,43	-	-2,92	avertissement	2,08	avertissement	-2,87	avertissement
12261			0,27	-	-0,05	-	-0,36	-	-0,06	-
12267			0,03	-	0,43	-	0,12	-	0,34	-
12279			2,16	avertissement	4,21	action	1,98	-	-1,14	-
12287			0,91	-	0,27	-	0,30	-	0,08	-
12295			0,17	-	0,42	-	0,42	-	0,41	-
12296	0,00	-	-0,47	-	-0,47	-	-0,22	-	0,22	-
12297	-1,12	-	0,79	-	-0,60	-	0,53	-	-1,61	-
12298			-0,19	-	-0,54	-	-0,24	-	-0,20	-

Tableau 14a : Résultats des scores Z pour l'étalon 2

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyrène		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202	1,55	-	0,03	-					2,11	avertissement
12212	0,70	-	-0,35	-					-1,45	-
12220	0,12	-	1,04	-	-1,28	-	-9,94	action	-1,08	-
12235	-0,14	-	-0,02	-	-0,09	-	-0,95	-	-1,41	-
12241	0,60	-	0,16	-	1,01	-	2,55	avertissement	2,12	avertissement
12261										
12267	-0,19	-	0,60	-	0,02	-	-2,18	avertissement	-1,23	-
12279	1,97	-	2,01	avertissement	1,97	-			1,28	-
12287	9,78	action	2,18	avertissement	11,16	action			2,53	avertissement
12295	0,64	-	0,69	-	0,38	-			-0,73	-
12296	1,95	-	-0,21	-						
12297	-1,30	-	1,31	-	-0,19	-	-9,92	action	-0,86	-
12298	-0,46	-	-0,15	-	-0,19	-	-2,65	avertissement	-1,26	-

Tableau 14b : Résultats des scores Z pour l'étalon 2

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Somme b+j+k		Dibenzo_a,h_anthracène		Fluoranthène		Indéno_1,2,3_c,d_pyrène		Phénanthrène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202			-0,21	-	-0,40	-	-0,43	-	-1,03	-
12212	-0,78	-	-0,64	-	8,48	action	-1,89	-	-0,33	-
12220	-6,32	action	2,06	avertissement	-2,95	avertissement	0,00	-	-0,50	-
12235	-0,57	-	-0,06	-	-0,17	-	-0,11	-	0,13	-
12241			0,73	-	-0,05	-	1,54	-	0,83	-
12261										
12267			0,16	-	0,08	-	0,16	-	0,23	-
12279			1,62	-	1,84	-	0,54	-	4,25	action
12287			12,94	action	5,52	action	1,60	-	-0,89	-
12295			0,23	-	0,22	-	0,46	-	1,11	-
12296	0,02	-	0,73	-	-0,41	-	-0,59	-	-0,38	-
12297	-2,07	avertissement	0,04	-	-0,55	-	0,88	-	-7,61	action
12298			-0,04	-	-0,27	-	-0,10	-	0,10	-

Tableau 15a : Résultats des scores Z pour l'étalon 3

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyrène		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202	0,42	-	-0,54	-			manque de participants		0,36	-
12212	2,01	avertissement	0,32	-					-0,12	-
12220	1,03	-	1,76	-	-0,20	-			0,27	-
12235	1,30	-	0,22	-	-0,04	-			1,81	-
12241	5,06	action	8,82	action	5,02	action			17,81	action
12261										
12267	-0,37	-	0,32	-	0,00	-			-0,69	-
12279	1,38	-	2,29	avertissement	2,27	avertissement			1,70	-
12287	27,65	action	6,52	action	33,18	action			13,54	action
12295	0,74	-	0,91	-	0,53	-			0,21	-
12296	12,59	action	8,82	action						
12297	-2,46	avertissement	-2,64	avertissement	-2,01	avertissement			-3,50	action
12298	5,06	action	3,08	action	1,50	-			7,14	action

Tableau 15b : Résultats des scores Z pour l'étalon 3

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Somme		Dibenzo_a,		Fluoranthène		Indéno_1,2,		Phénanthrène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202					-0,65	-	-1,39	-	-1,00	-
12212	-2,96	avertissement	0,03	-	0,47	-	-0,63	-	0,20	-
12220	-7,69	action	2,33	avertissement	0,44	-	8,18	action	1,71	-
12235	-4,21	action	0,60	-	0,17	-	-0,10	-	-0,11	-
12241			5,78	action	0,44	-	2,97	avertissement	0,38	-
12261										
12267			0,13	-	0,14	-	0,13	-	0,16	-
12279			1,91	-	2,38	avertissement	1,68	-	2,85	avertissement
12287			33,38	action	35,52	action	8,18	action	5,26	action
12295			0,35	-	0,82	-	0,72	-	1,23	-
12296	16,99	action	5,78	action	4,33	action	2,97	avertissement	0,51	-
12297	-7,67	action	-1,12	-	-3,45	action	-2,23	avertissement	-4,23	action
12298			2,33	avertissement	0,44	-	0,37	-	-0,04	-

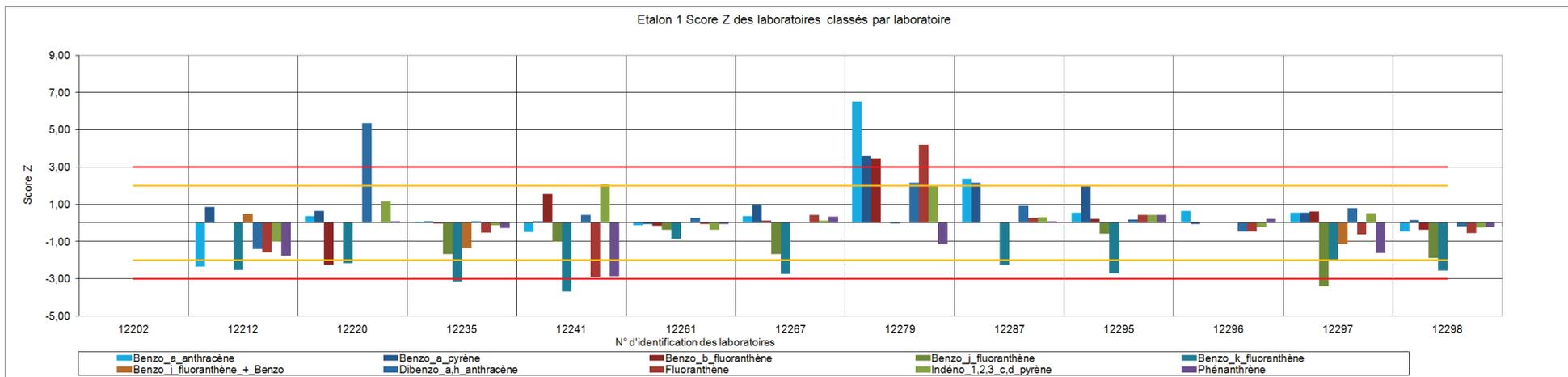


Figure 5 : Représentation graphique des scores Z des laboratoires pour l'étalon 1

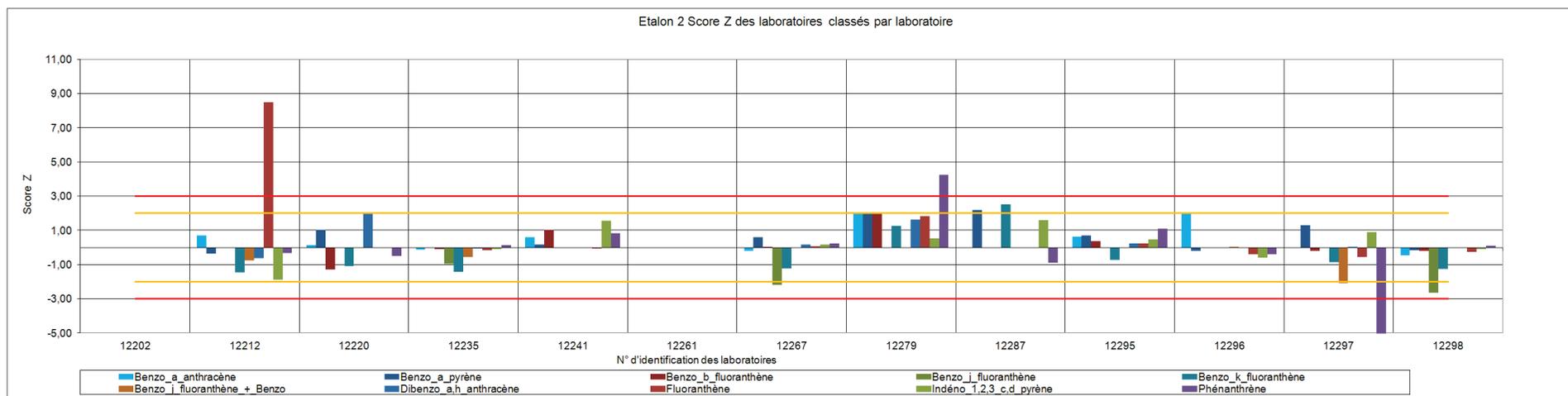


Figure 6 : Représentation graphique des scores Z des laboratoires pour l'étalon 2

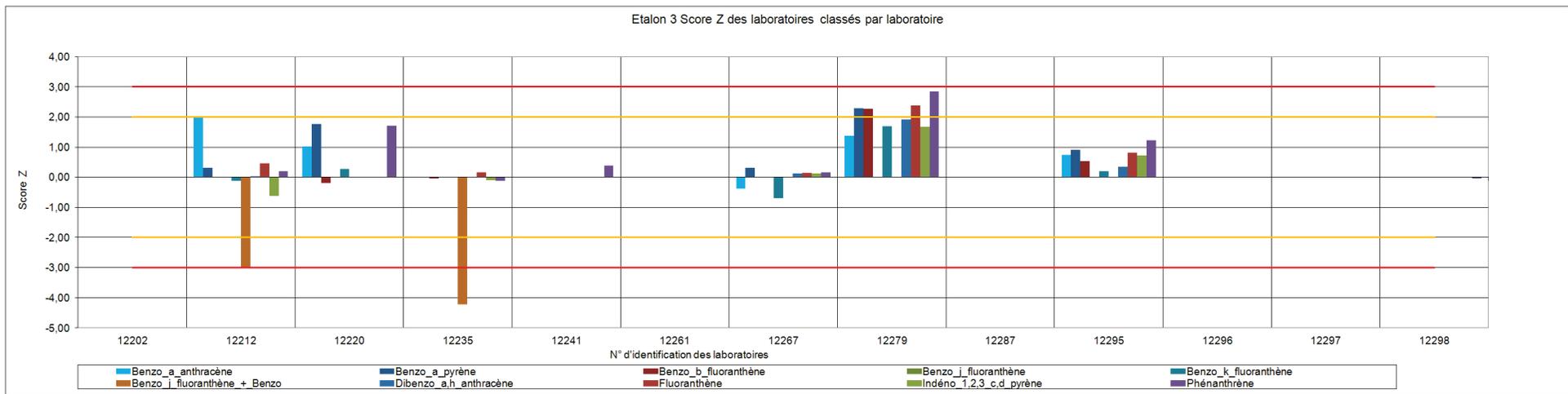


Figure 7 : Représentation graphique des scores Z des laboratoires pour l'étalon 3

3.2 RESULTATS OBTENUS AVEC LES EXTRAITS

3.2.1 RESULTATS BRUTS (MOYENNES ET ECARTS-TYPES DE REPRODUCTIBILITE SUR L'ENSEMBLE DE LA POPULATION)

Les Tableaux 16 et 17 présentent les résultats bruts obtenus pour l'ensemble des laboratoires : la valeur moyenne obtenue pour toute la population, le coefficient de variation de la reproductibilité inter laboratoire (CV_R), et le coefficient de variation de la répétabilité intralaboratoire ($CV_{rép}$).

Tableau 16 : Résultats bruts de l'extrait 1

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CV _{rép} en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	1608,981	134,588	0,084	0,017	13
Benzo_a_pyrène	559,672	57,042	0,102	0,038	13
Benzo_b_fluoranthène	3167,026	460,062	0,145	0,018	10
Benzo_j_fluoranthène	2002,327	835,341	0,417	0,022	8
Benzo_k_fluoranthène	1304,546	162,727	0,125	0,023	12
Somme b+j+k	5857,091	3729,568	0,637	0,103	6
Dibenzo_a,h_anthracène	285,977	91,019	0,318	0,036	13
Fluoranthène	2028,964	706,496	0,348	0,051	13
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	2517,079	353,923	0,141	0,027	13
Phénanthrène	1283,567	171,405	0,134	0,025	13

Tableau 17 : Résultats bruts de l'extrait 2

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	346,645	43,193	0,125	0,035	13
Benzo_a_pyrène	118,844	22,692	0,191	0,047	13
Benzo_b_fluoranthène	694,054	134,626	0,194	0,026	10
Benzo_j_fluoranthène	401,747	195,196	0,486	0,027	8
Benzo_k_fluoranthène	302,442	41,691	0,138	0,037	12
Somme b+j+k	1224,662	664,723	0,543	0,032	6
Dibenzo_a,h_anthracène	86,833	37,870	0,436	0,060	13
Fluoranthène	435,745	155,030	0,356	0,029	13
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	544,167	101,393	0,186	0,104	13
Phénanthrène	278,188	40,467	0,145	0,026	13

3.2.2 MOYENNES GENERALES ET ECARTS-TYPES DE L'ESSAI

Les Tableaux 18 et 19 présentent les valeurs calculées, pour chaque substance après traitements statistiques selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5.

Tableau 18 : Résultats obtenus après traitement statistique pour l'extrait 1

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Moyenne robuste x*	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude s*	Incertitude type uX* de la valeur assignée	Ecart-type robuste w*	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR	Ecart type de répétabilité Sr
Benzo_a_anthracène	1586,772	71,904	25,946	25,974	70,721	75,340	25,974
Benzo_a_pyrène	560,244	67,518	24,363	23,397	66,496	70,492	23,397
Benzo_b_fluoranthène	3236,939	331,593	131,074	87,241	328,712	340,092	87,241
Benzo_j_fluoranthène	2278,535	231,729	109,482	62,795	229,592	238,025	62,795
Benzo_k_fluoranthène	1299,901	133,192	50,199	35,075	132,032	136,612	35,075
Somme b+j+k	7566,024	2036,345	1272,716	994,487	1974,703	2210,985	994,487
Dibenzo_a,h_anthracène	264,609	39,345	14,197	9,536	39,055	40,202	9,536
Fluoranthène	2223,951	363,278	131,087	62,276	361,941	367,260	62,276
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	2569,340	331,110	119,479	69,845	329,263	336,589	69,845
Phénanthrène	1287,773	122,643	44,255	43,367	120,711	128,265	43,367

Tableau 19 : Résultats obtenus après traitement statistique pour l'extrait 2

Substances ou Paramètres (unité en ng/ml)	Moyenne robuste x*	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitudes*	Incertitude type uX* de la valeur assignée	Ecart-type robuste w*	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR	Ecart type de répétabilité Sr
Benzo_a_anthracène	344,889	44,057	15,898	8,730	43,840	44,701	8,730
Benzo_a_pyrène	122,520	21,816	7,872	7,342	21,505	22,724	7,342
Benzo_b_fluoranthène	698,116	109,865	43,428	20,663	109,378	111,313	20,663
Benzo_j_fluoranthène	467,101	113,912	53,818	13,188	113,721	114,483	13,188
Benzo_k_fluoranthène	293,908	34,962	13,177	8,049	34,729	35,650	8,049
Somme b+j+k	1532,121	376,658	235,411	77,082	374,681	382,528	77,082
Dibenzo_a,h_anthracène	74,002	11,067	4,171	2,565	10,993	11,288	2,565
Fluoranthène	490,177	71,567	26,973	18,105	70,993	73,265	18,105
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	540,343	97,077	35,030	29,210	95,972	100,319	29,210
Phénanthrène	272,069	24,924	8,994	7,910	24,608	25,848	7,910

3.2.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES PAR LES SCORES Z

Le Tableau 12 présente les règles de marquage utilisées dans les Tableaux 20 et 21. Ils présentent les résultats obtenus et les valeurs de Scores Z par composé et par participant pour chaque extrait. Les Figures 8 et 9 permettent de visualiser graphiquement les performances des laboratoires sur l'analyse de ces matrices.

Tableau 20a : Résultats des scores Z pour l'extrait 1

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyrène		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202	-0,51	-	-0,10	-						
12212	5,70	action	-0,95	-					1,97	-
12220	-1,24	-	1,19	-	-3,36	action	-8,89	action	-0,22	-
12235	-0,56	-	-0,43	-	-0,24	-	-0,42	-	-0,59	-
12241	-1,19	-	-0,93	-	1,32	-	0,89	-	0,30	-
12261	0,38	-	-0,12	-	0,26	-	1,62	-	1,74	-
12267	0,22	-	0,67	-	0,16	-	-0,14	-	-0,15	-
12279	0,68	-	0,56	-	0,82	-			-0,56	-
12287	0,04	-	0,86	-	-0,82	-			-1,15	-
12295	-0,43	-	-0,27	-	-0,39	-	-0,43	-	-0,76	-
12296	0,79	-	-1,37	-						
12297	0,59	-	0,87	-	0,72	-	-0,54	-	0,37	-
12298	-0,70	-	-0,10	-	-0,44	-	-0,71	-	-0,05	-

Tableau 20b : Résultats des scores Z pour l'extrait 1

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Somme b+j+k		Dibenzo_a,h_anthracène		Fluoranthène		Indéno_1,2,3_c,d_pyrène		Phénanthrène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202					-2,24	avertissement	-2,09	avertissement		
12212	1,03	-	-0,83	-	1,21	-	1,19	-	0,57	-
12220	-3,15	action	6,93	action	-5,73	action	0,26	-	-1,26	-
12235	-0,74	-	-0,53	-	0,58	-	-0,56	-	0,23	-
12241			0,16	-	-1,39	-	1,57	-	-2,55	avertissement
12261			1,06	-	0,42	-	-1,23	-	0,67	-
12267			-0,31	-	0,37	-	-0,18	-	0,82	-
12279			0,21	-	0,82	-	0,88	-	-0,08	-
12287			0,71	-	-0,30	-	-0,55	-	-0,67	-
12295			-1,22	-	-0,72	-	-0,60	-	-0,59	-
12296	-0,05	-	-0,81	-	0,04	-	-0,13	-	0,29	-
12297	-0,24	-	0,65	-	0,48	-	0,33	-	1,25	-
12298			-0,51	-	-0,12	-	-0,82	-	0,19	-

Tableau 21a : Résultats des scores Z pour l'extrait 2

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyrène		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202	-0,24	-	-2,06	avertissement					2,74	avertissement
12212	2,14	avertissement	-1,23	-					1,06	-
12220	-1,13	-	-0,29	-	-2,35	avertissement	-3,71	action	-0,66	-
12235	-0,46	-	-0,28	-	-0,33	-	-0,14	-	-0,71	-
12241	0,78	-	0,46	-	2,01	avertissement	1,14	-	1,22	-
12261	-0,66	-	-0,77	-	-0,33	-	0,46	-	0,67	-
12267	0,92	-	0,95	-	0,74	-	0,49	-	0,80	-
12279	0,79	-	0,83	-	0,79	-			-0,77	-
12287	0,44	-	0,71	-	0,18	-			-0,30	-
12295	-0,96	-	-0,13	-	-0,66	-	-0,17	-	-1,15	-
12296	-0,22	-	-1,16	-						
12297	-0,37	-	1,23	-	0,15	-	-1,80	-	0,20	-
12298	-0,54	-	-0,32	-	-0,54	-	-0,42	-	-0,36	-

Tableau 21b : Résultats des scores Z pour l'extrait 2

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Somme b+j+k		Dibenzo_a,h_anthracène		Fluoranthène		Indéno_1,2,3_c,d_pyrène		Phénanthrène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202			10,72	action	-2,95	avertissement	-0,53	-		
12212	1,08	-	-0,08	-	1,45	-	1,49	-	0,54	-
12220	-3,45	action	4,28	action	-6,34	action	0,54	-	-1,06	-
12235	-0,35	-	-0,73	-	-0,42	-	-0,37	-	0,08	-
12241			1,12	-	-0,85	-	2,35	avertissement	-1,00	-
12261			-0,35	-	-0,59	-	-0,85	-	-0,30	-
12267			0,35	-	0,90	-	0,56	-	2,38	avertissement
12279			0,50	-	1,22	-	-0,57	-	2,26	avertissement
12287			0,51	-	-0,07	-	-0,54	-	-0,38	-
12295			-1,11	-	-0,76	-	-0,78	-	-0,77	-
12296	-0,11	-	-1,07	-	-0,62	-	-0,44	-	-0,38	-
12297	-0,62	-	-0,32	-	0,29	-	0,37	-	0,42	-
12298			0,27	-	-0,51	-	-0,75	-	0,03	-

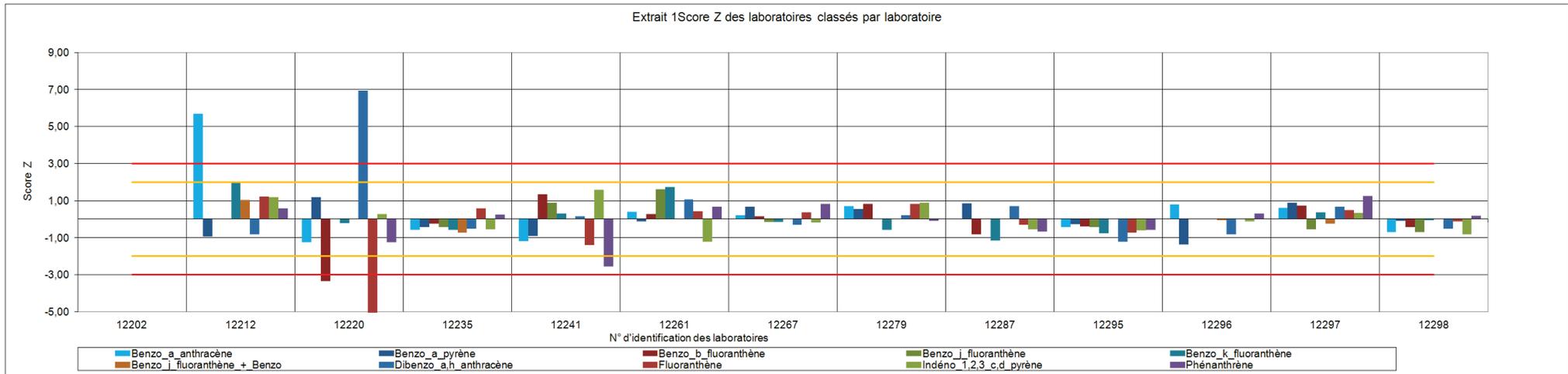


Figure 8 : Représentation graphique des scores Z des laboratoires pour l'extrait 1

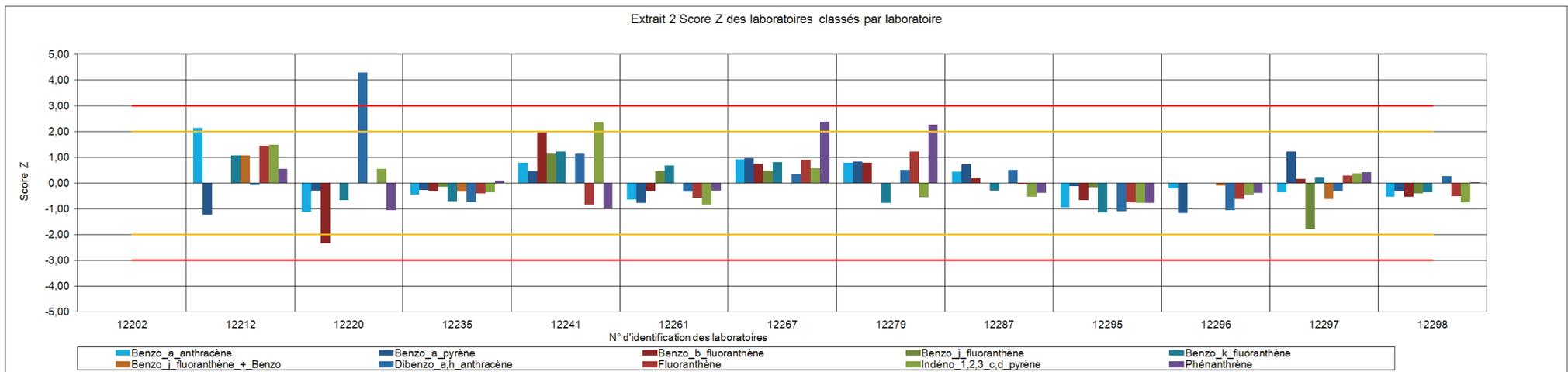


Figure 9 : Représentation graphique des scores Z des laboratoires pour l'extrait 2

3.3 RESULTATS OBTENUS AVEC LES FILTRES

Pour mémoire, le filtre F3 a été considéré pour le traitement statistique comme un matériau d'essai simple. A savoir, que les concentrations définies par le LNE n'ont pas été considérées comme les valeurs assignées. Ces dernières ont été définies à partir des moyennes robustes des participants.

3.3.1 RESULTATS BRUTS (MOYENNES ET ECARTS-TYPES DE REPRODUCTIBILITE SUR L'ENSEMBLE DE LA POPULATION)

Les Tableaux 22 à 25 présentent les résultats bruts obtenus pour l'ensemble des laboratoires : la valeur moyenne obtenue pour toute la population, le coefficient de variation de la reproductibilité inter laboratoire (CV_R), et le coefficient de variation de la répétabilité intralaboratoire ($CV_{rép}$).

Tableau 22 : Résultats bruts du filtre 1

Substances ou Paramètres (unité en ng/filtre)	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	138,757	80,445	0,580	0,042	13
Benzo_a_pyrène	145,450	58,388	0,401	0,037	13
Benzo_b_fluoranthène	193,790	69,392	0,358	0,028	10
Benzo_j_fluoranthène	120,687	66,394	0,550	0,058	8
Benzo_k_fluoranthène	84,146	37,270	0,443	0,036	12
Somme b+j+k	330,560	248,997	0,753	0,028	6
Dibenzo_a,h_anthracène	51,319	82,485	1,607	0,067	13
Fluoranthène	279,810	162,406	0,580	0,047	13
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	129,959	43,687	0,336	0,042	13
Phénanthrène	149,635	115,172	0,770	0,082	13

Tableau 23 : Résultats bruts du filtre 2

Substances ou Paramètres (unité en ng/filtre)	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	25,267	106,011	4,196	0,031	13
Benzo_a_pyrène	27,909	105,319	3,774	0,039	13
Benzo_b_fluoranthène	27,939	30,863	1,105	0,040	10
Benzo_j_fluoranthène	10,018	5,895	0,588	0,022	8
Benzo_k_fluoranthène	25,382	137,319	5,410	0,041	12
Somme b+j+k	120,945	773,050	6,392	0,043	6
Dibenzo_a,h_anthracène	15,770	63,981	4,057	0,050	13
Fluoranthène	18,764	19,717	1,051	0,019	13
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	39,965	194,156	4,858	0,067	13
Phénanthrène	26,908	47,323	1,759	0,043	13

Tableau 24 : Résultats bruts du filtre 3

Substances ou Paramètres (unité en ng/filtre)	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	317,660	125,607	0,395	0,024	13
Benzo_a_pyrène	380,655	198,781	0,522	0,071	13
Benzo_b_fluoranthène	928,249	333,950	0,360	0,019	11
Benzo_j_fluoranthène	386,378	212,720	0,551	0,015	9
Benzo_k_fluoranthène	488,642	163,071	0,334	0,022	12
Somme b+j+k	1325,601	1046,879	0,790	0,023	6
Dibenzo_a,h_anthracène	367,882	164,598	0,447	0,038	13
Fluoranthène	14,132	18,429	1,304	0,016	13
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	1005,740	503,350	0,500	0,034	13
Phénanthrène	176,382	73,667	0,418	0,023	13

Tableau 25 : Résultats bruts du filtre 4

Substances ou Paramètres (unité en ng/filtre)	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	4,433	3,808	0,859	0,010	13
Benzo_a_pyrène	3,572	3,466	0,970	0,019	13
Benzo_b_fluoranthène	6,080	5,889	0,969	0,009	11
Benzo_j_fluoranthène	5,139	4,027	0,784	0,000	9
Benzo_k_fluoranthène	3,963	3,890	0,981	0,016	12
Somme b+j+k	7,602	6,973	0,917	0,004	8
Dibenzo_a,h_anthracène	5,427	5,443	1,003	0,006	13
Fluoranthène	9,389	11,638	1,240	0,022	13
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	6,679	5,294	0,793	0,013	13
Phénanthrène	11,845	14,311	1,208	0,014	13

3.3.2 MOYENNES GENERALES ET ECARTS-TYPES DE L'ESSAI

Les Tableaux 26 à 29 présentent les valeurs calculées, pour chaque substance après traitements statistiques selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5.

Tableau 26 : Résultats obtenus après traitement statistique pour le filtre 1

Substances ou Paramètres (unité en ng/filtre)	Moyenne robuste x^*	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude s^*	Incertitude type uX^* de la valeur assignée	Ecart-type robuste w^*	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR	Ecart type de répétabilité Sr
Benzo_a_anthracène	145,165	31,749	11,966	7,067	31,552	32,334	7,067
Benzo_a_pyrène	154,432	33,581	12,656	6,179	33,438	34,005	6,179
Benzo_b_fluoranthène	213,921	31,607	13,170	5,729	31,477	31,994	5,729
Benzo_j_fluoranthène	137,928	55,189	26,075	5,816	55,113	55,419	5,816
Benzo_k_fluoranthène	89,190	14,449	5,712	4,187	14,297	14,897	4,187
Somme b+j+k	385,312	59,618	37,262	7,800	59,491	60,000	7,800
Dibenzo_a,h_anthracène	33,287	27,254	11,356	3,133	27,209	27,389	3,133
Fluoranthène	293,812	54,109	20,393	7,814	53,968	54,531	7,814
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	138,331	21,113	7,957	7,429	20,784	22,072	7,429
Phénanthrène	159,194	42,625	16,065	5,004	42,552	42,845	5,004

Tableau 27 : Résultats obtenus après traitement statistique pour le filtre 2

Substances ou Paramètres (unité en ng/filtre)	Moyenne robuste x*	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude s*	Incertitude type uX* de la valeur assignée	Ecart-type robuste w*	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR	Ecart type de répétabilité Sr
Benzo_a_anthracène	7,620	3,067	1,355	0,424	3,059	3,089	0,424
Benzo_a_pyrène	9,771	3,696	1,540	0,585	3,685	3,731	0,585
Benzo_b_fluoranthène	18,224	3,947	1,744	1,095	3,909	4,059	1,095
Benzo_j_fluoranthène	12,829	4,983	2,785	0,494	4,977	5,001	0,494
Benzo_k_fluoranthène	7,988	2,304	0,960	0,447	2,293	2,336	0,447
Somme b+j+k	38,506	18,649	11,656	1,957	18,623	18,726	1,957
Dibenzo_a,h_anthracène	6,864	9,169	5,126	0,347	9,168	9,174	0,347
Fluoranthène	9,943	4,201	1,985	0,493	4,194	4,223	0,493
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	14,753	6,058	2,395	1,332	6,021	6,167	1,332
Phénanthrène	15,566	16,196	6,748	0,866	16,190	16,214	0,866

Tableau 28 : Résultats obtenus après traitement statistique pour le filtre 3

Substances ou Paramètres (unité en ng/filtre)	Moyenne robuste x*	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude s*	Incertitude type uX* de la valeur assignée	Ecart-type robuste w*	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR	Ecart type de répétabilité Sr
Benzo_a_anthracène	329,571	98,583	37,155	7,138	98,519	98,777	7,138
Benzo_a_pyrène	428,665	115,377	43,484	10,968	115,247	115,767	10,968
Benzo_b_fluoranthène	975,423	107,967	44,986	20,219	107,492	109,377	20,219
Benzo_j_fluoranthène	456,802	96,206	45,453	8,211	96,118	96,468	8,211
Benzo_k_fluoranthène	506,084	98,654	38,997	12,019	98,471	99,202	12,019
Somme b+j+k	1739,226	793,713	496,071	39,858	793,463	794,463	39,858
Dibenzo_a,h_anthracène	364,446	127,116	47,909	11,881	126,978	127,532	11,881
Fluoranthène	26,873	38,373	27,693	1,952	38,360	38,410	1,952
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	1143,724	259,671	97,867	36,674	259,023	261,606	36,674
Phénanthrène	184,996	67,085	25,283	4,455	67,048	67,195	4,455

Tableau 29 : Résultats obtenus après traitement statistique pour le filtre 4

Substances ou Paramètres (unité en ng/filtre)	Moyenne robuste x*	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude s*	Incertitude type uX* de la valeur assignée	Ecart-type robuste w*	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR	Ecart type de répétabilité Sr
Benzo_a_anthracène	3,795	5,128	4,532	0,128	5,127	5,129	0,128
Benzo_a_pyrène	1,586	2,191	1,581	0,141	2,190	2,194	0,141
Benzo_b_fluoranthène	2,925	-	-	0,284	-	-	0,284
Benzo_j_fluoranthène	-	0,000	-	-	-	-	-
Benzo_k_fluoranthène	1,704	1,357	1,200	0,156	1,355	1,364	0,156
Somme b+j+k	14,115	-	-	0,344	-	-	0,344
Dibenzo_a,h_anthracène	0,473	-	-	0,036	-	-	0,036
Fluoranthène	14,938	21,161	18,704	3,577	21,085	21,387	3,577
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	3,489	2,460	2,174	0,244	2,457	2,469	0,244
Phénanthrène	15,149	15,219	9,512	0,913	15,212	15,239	0,913

3.3.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES PAR LES SCORES Z

Le Tableau 12 présente les règles de marquage utilisées dans les Tableaux 30 à 32. Ils présentent les résultats obtenus et les valeurs de Scores Z par composé et par participant pour chaque filtre. Les Figures 10 à 12 permettent de visualiser graphiquement les performances des laboratoires sur l'analyse de ces matrices.

Tableau 30a : Résultats des scores Z pour le filtre 1

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyrène		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202										
12212	-1,17	-	-0,66	-					-0,75	-
12220	-4,04	action	-4,01	action	-5,92	action	-2,26	avertissement	-5,21	action
12235	-0,57	-	0,32	-	-0,51	-	0,68	-	-0,84	-
12241	-0,85	-	-1,12	-	-0,88	-	-0,60	-	-1,34	-
12261	0,65	-	0,40	-	0,32	-	0,18	-	1,59	-
12267	-0,01	-	0,38	-	-0,27	-	-0,41	-	-0,09	-
12279	1,45	-	-0,58	-	1,42	-			0,36	-
12287	0,50	-	1,26	-	0,65	-			0,19	-
12295	0,66	-	1,63	-	0,35	-	1,34	-	0,92	-
12296	-0,42	-	-0,66	-						
12297	-0,85	-	-0,63	-	-1,26	-	-0,99	-	0,00	-
12298	0,64	-	-0,10	-	0,22	-	-0,20	-	0,14	-

Tableau 30b : Résultats des scores Z pour le filtre 1

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Somme b+j+k		Dibenzo_a,h_anthracène		Fluoranthène		Indéno_1,2,3_c,d_pyrène		Phénanthrène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202										
12212	-0,51	-	-0,03	-	-0,96	-	0,08	-	-0,82	-
12220	-5,48	action	-1,03	-	-4,96	action	-5,24	action	-3,25	action
12235	0,95	-	-0,65	-	-0,08	-	0,30	-	0,61	-
12241			-0,28	-	-1,30	-	0,82	-	-0,38	-
12261			-0,10	-	0,64	-	0,15	-	0,80	-
12267			-0,39	-	0,16	-	-0,64	-	0,86	-
12279			-0,53	-	0,92	-	-0,32	-	0,72	-
12287			3,33	action	0,59	-	1,70	-	-1,19	-
12295			-0,65	-	0,58	-	0,13	-	0,36	-
12296	0,24	-	-0,41	-	-0,87	-	-1,10	-	0,46	-
12297	-0,68	-	-0,96	-	-0,69	-	-1,75	-	-2,58	avertissement
12298			9,14	action	0,99	-	0,59	-	-0,01	-

Tableau 31a : Résultats des scores Z pour le filtre 2

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyrène		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202										
12212	1,65	-	0,98	-					0,88	-
12220	37,69	action	32,96	action	22,24	action	-2,25	avertissement	29,42	action
12235	-0,84	-	0,03	-	-0,07	-	0,51	-	-0,56	-
12241	-1,03	-	-0,90	-	-1,00	-	-0,80	-	-1,22	-
12261	-1,08	-	-0,44	-	-1,67	-	-0,32	-	1,21	-
12267	-0,43	-	-0,24	-	-0,19	-	-0,55	-	-0,04	-
12279	0,74	-	-0,03	-	3,32	action			1,15	-
12287	0,37	-	1,14	-	0,89	-			0,62	-
12295	-0,17	-	0,75	-	-0,04	-	1,06	-	0,20	-
12296	0,71	-	0,06	-						
12297	-0,78	-	-1,13	-	-0,92	-	-1,37	-	-1,00	-
12298	-0,01	-	-0,59	-	-0,04	-	-0,21	-	-0,04	-

Tableau31b : Résultats des scores Z pour le filtre 2

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Somme b+j+k		Dibenzo_a,h_anthracène		Fluoranthène		Indéno_1,2,3_c,d_pyrène		Phénanthrène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202										
12212	0,95	-	0,08	-	11,13	action	1,23	-	1,97	-
12220	-1,75	-	3,00	avertissement	9,34	action	21,39	action	6,61	action
12235	0,08	-	-0,37	-	-0,46	-	-0,24	-	-0,59	-
12241			-0,18	-	-1,08	-	-0,04	-	-0,75	-
12261			0,20	-	-1,28	-	-0,73	-	-0,43	-
12267			-0,43	-	-0,33	-	-0,68	-	-0,51	-
12279			-0,41	-	0,56	-	0,70	-	-0,17	-
12287			1,41	-	6,47	action	0,84	-	-0,27	-
12295			-0,55	-	0,27	-	-0,31	-	0,07	-
12296	-0,18	-	0,30	-	0,01	-	-0,70	-	1,35	-
12297	-0,85	-	-0,18	-	-1,06	-	-1,38	-	-0,60	-
12298			2,00	avertissement	-0,32	-	0,59	-	-0,53	-

Tableau 32a : Résultats des scores Z pour le filtre 3

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyène		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202										
12212	0,35	-	1,33	-					0,45	-
12220	-0,22	-	-3,46	action	-3,46	action	-4,29	action	-0,68	-
12235	-0,23	-	-0,12	-	-0,34	-	-0,09	-	-0,45	-
12241	-0,90	-	-0,63	-	-0,93	-	-0,28	-	-0,90	-
12261	0,51	-	0,11	-	0,75	-	1,19	-	1,21	-
12267	0,10	-	-0,08	-	-0,76	-	-0,28	-	-0,57	-
12279	-1,02	-	-0,80	-	-0,98	-			-1,10	-
12287	1,51	-	1,87	-	2,78	avertissement			1,34	-
12295	0,56	-	0,12	-	0,47	-	0,60	-	-0,12	-
12296	-1,92	-	-2,34	avertissement						
12297	0,17	-	-0,04	-	0,24	-	-1,47	-	-0,06	-
12298	0,47	-	0,12	-	0,16	-	0,21	-	0,19	-

Tableau 32b : Résultats des scores Z pour le filtre 3

Identification Laboratoire	SCORES Z Robustes									
	Somme b+j+k		Dibenzo_a,h_anthracène		Fluoranthène		Indéno_1,2,3_c,d_pyrène		Phénanthrène	
	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal	SCORE Z	Déclenche- ment signal
12202										
12212	0,82	-	1,28	-	0,82	-	1,32	-	0,34	-
12220	-1,86	-	1,48	-	-0,46	-	-3,74	action	-0,86	-
12235	0,11	-	-0,06	-	-0,36	-	0,09	-	0,40	-
12241			-0,56	-	-0,30	-	-0,39	-	-0,74	-
12261			0,42	-	-0,48	-	-0,11	-	1,04	-
12267			-0,25	-	-0,53	-	-0,36	-	0,78	-
12279			-0,79	-	-0,32	-	-0,87	-	-1,05	-
12287			1,44	-	0,28	-	1,73	-	-1,22	-
12295			0,13	-	-0,50	-	0,27	-	0,78	-
12296	-1,00	-	-1,97	-	-0,36	-	-3,07	action	-0,94	-
12297	0,07	-	-0,18	-	-0,46	-	-0,03	-	0,26	-
12298			0,02	-	-0,54	-	0,08	-	0,35	-

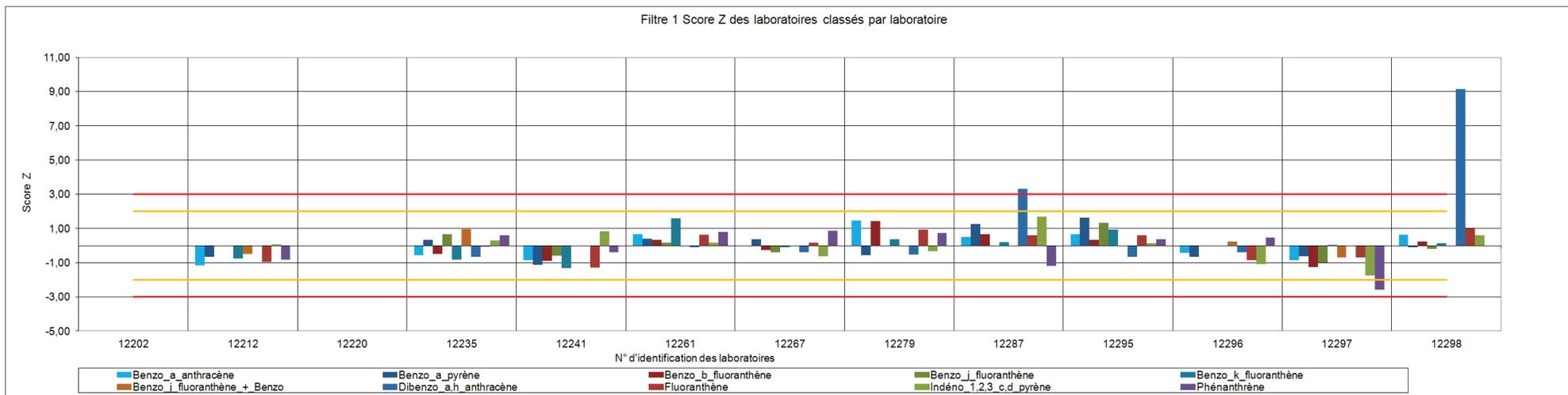


Figure 10 : Représentation graphique des scores Z des laboratoires pour le filtre 1

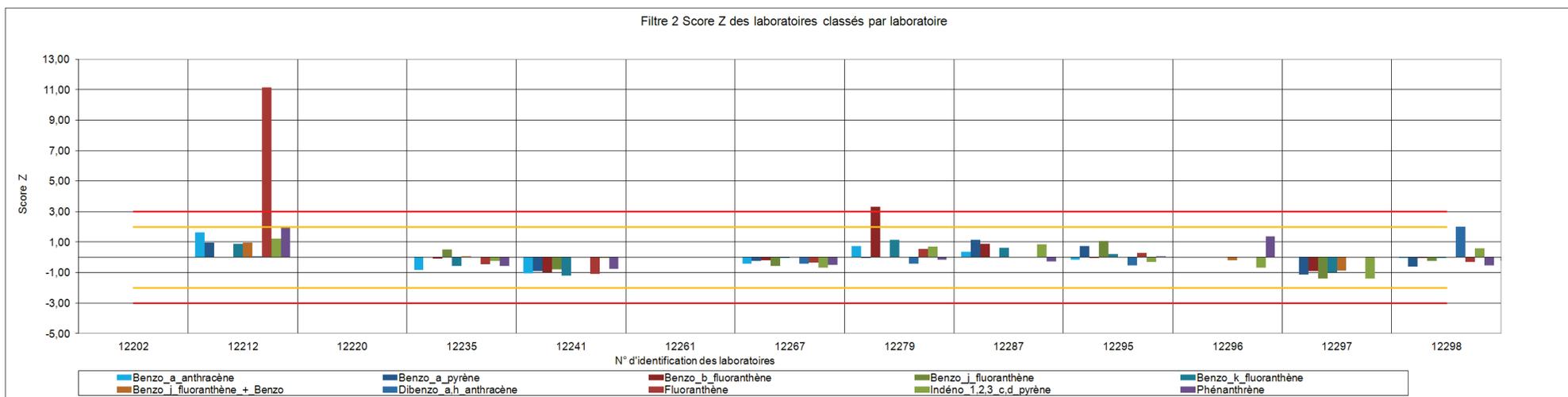


Figure 11 : Représentation graphique des scores Z des laboratoires pour le filtre 2

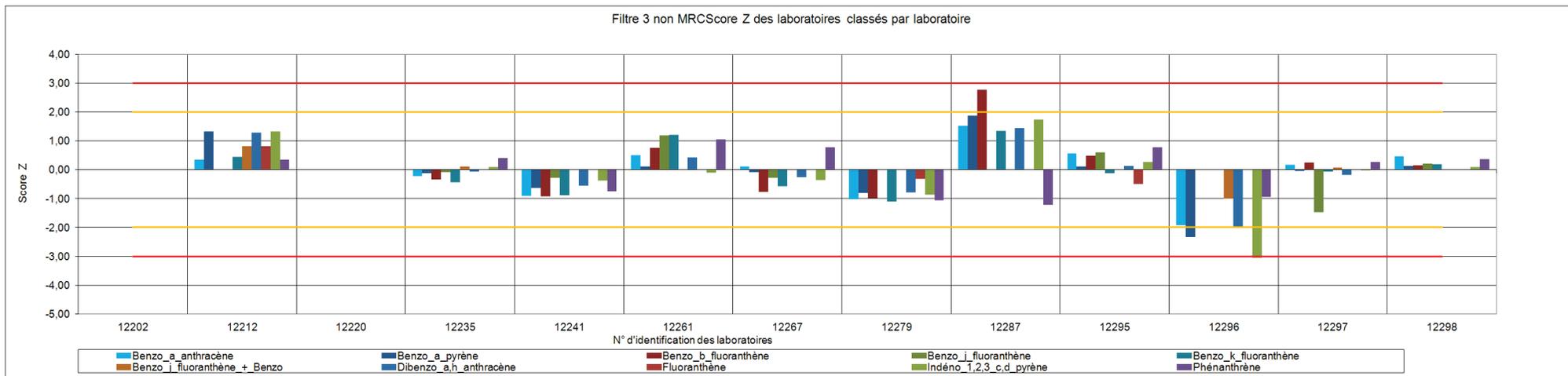


Figure 12 : Représentation graphique des scores Z des laboratoires pour le filtre 3

4. DISCUSSIONS DES RESULTATS

Lors de la diffusion du formulaire de consigne aux participants il a été indiqué que les analyses étaient à mettre en œuvre en appliquant les méthodes prescrites par la norme NF-EN-15549 pour l'analyse du B[a]P. Pour les autres HAP, d'autres méthodes normalisées ont pu être utilisées. Celles ci sont indiquées dans le tableau 33.

Tableau 33 : Normes utilisées par les laboratoires pour l'analyse des HAP autres que le B[a]P

Laboratoire	Norme
12202	NF EN 15549
12261	Non renseigné
12296	NF X 43-025
12241	ISO 12884
12235	Non renseigné
12298	NF EN 15549
12297	NF X 43-025
12220	Non renseigné
12212	NF EN 15549
12267	NF EN 15549
12295	NF EN 15549
12287	Non renseigné
12279	Non renseigné

En l'absence de norme, une majorité de laboratoire ont adapté la norme NF-EN-15549 pour l'analyse des HAP autres que le B[a]P. Certaines continuent d'appliquer les normes NF X 43-025 et ISO 12884.

4.1 CONCENTRATIONS DES MATERIAUX D'ESSAIS LIQUIDE

Les matrices liquides envoyées aux participants lors de la CIL présentait des concentrations très différentes afin de prendre en compte les gammes de travail habituelles des laboratoires travaillant sur des filtres issus des prélèvements haut débit ou bas débit. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Gamme de concentrations visées pour les matériaux d'essais liquides

Matériau d'essai	Concentration visée
Etalon 1	½ valeur cible pour un prélèvement haut débit
Etalon 2	½ valeur cible pour un prélèvement bas débit
Etalon 3	7 x la concentration de la solution 4 envoyée en 2010
Extrait 1	Equivalent à 0,6 ng/m ³ pour un prélèvement haut débit
Extrait 2	Equivalent à 0,6 ng/m ³ pour un regroupement de 7 filtres issus de prélèvement bas débit

4.2 LIMITE DE QUANTIFICATION (LQ) ET LIMITE DE DETECTION (LD)

La norme EN 15549 préconise la détermination des limites de détection par la méthode signal/bruit ou à partir d'au moins dix blancs de filtres. Les seuils à atteindre ont été calculés en tenant compte de la gamme de travail choisie (0,04 – 20 ng.m⁻³), laquelle a été calculée par rapport aux seuils d'évaluation et aux incertitudes préconisées par la directive.

Afin d'homogénéiser le traitement des données issues des analyses chimiques pour tous les composés de la IV^{ème} directive fille, la commission de suivi du LCSQA « Benzène - HAP - Métaux » a décidé pour le B[a]P de retenir la valeur de 0,04 ng.m⁻³ (4% de la valeur cible) en tant que limite de quantification et non en tant que limite de détection, pour une durée de prélèvement de 24 heures.

La LD et la LQ sont fonction du débit de prélèvement utilisé. Ainsi dans le Tableau 35 sont présentées les exigences de LD et LQ en ng à atteindre en fonction de différents débits de prélèvement mis en oeuvre.

Tableau 35 : Limites de détection et de quantification à atteindre par les laboratoires en fonction du débit de prélèvement utilisé lors du prélèvement

Débit de prélèvement (m ³ .h ⁻¹)	Volume d'air prélevé en 24 heures (m ³)	Limite de quantification (LQ) (ng)	Limite de détection (LD) (ng)
1	24	0,96	0,32
2,3	55,2	2,21	0,74
15	360	14,40	4,80
30	720	28,80	9,60

Ces informations, indiquées dans le guide méthodologique LCSQA⁴, sont à fournir aux laboratoires par les AASQA lors de la rédaction du cahier des charges. Le Tableau 36 indique les limites de quantification fournies par 10 des 13 laboratoires participants à cet essai lors de l'analyse du filtre F4 correspondant à un blanc de filtre de laboratoire.

Tableau 36 : Limite de quantification et technique d'analyse indiquées par les laboratoires participants

Laboratoire	LQ (ng)	Technique d'analyse
12220	1,00	HPLC / fluo
12267	1,00	HPLC / fluo
12298	1,50	HPLC / fluo
12287	2,00	Non renseigné
12235	3,00	HPLC / fluo
12241	5,00	GC/MS
12297	5,00	HPLC / fluo
12261	8,00	GC/MS
12202	10,00	GC/MS
12296	10,00	GC/MS

Ainsi on constate que l'ensemble des 10 laboratoires répondent aux critères fixés pour les utilisateurs de préleveurs grands volumes DA80 mais que seulement 2 d'entre eux fournissent des LQ adaptées pour l'analyse des filtres issus des préleveurs bas volumes du type Partisol.

Les AASQA utilisant des appareils bas volume devront vérifier si leurs laboratoires font partie des deux laboratoires identifiés ci-dessus. Dans le cas contraire elles devront vérifier la capacité des laboratoires à travailler à des LQ inférieures.

On notera de plus que les laboratoires utilisant comme chaîne analytique des HPLC/fluorimétrie obtiennent de meilleures limites de quantification que ceux utilisant des GC/MS. Ceci est en lien non seulement avec la quantité d'échantillon plus grande injecté en HPLC par rapport à la GC (généralement, 20 µL et 1 µL respectivement) mais aussi avec la plus grande sensibilité de la détection fluorométrique pour les HAP par rapport à la spectrométrie de masse.

⁴ Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts, Albinet, 2011

4.3 RESULTATS SUR LES ETALONS

4.3.1 COMPARAISON A LA VALEUR DE REFERENCE CERTIFIEE

Lorsque la détermination de la valeur assignée X_{MRC} est réalisée à partir d'un matériau de référence certifié, la moyenne robuste x^* déduite des résultats des participants est comparée à cette dernière. Lorsque la différence de ces deux valeurs est supérieure à deux fois l'incertitude de la différence (estimée selon la norme NF EN 13528) alors un biais sur la mesure est détecté.

Tableau 37 : Comparaison valeur assignée et moyenne robuste

Substances	Etalon 1 sans laboratoires 79, 87 et 95			
	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	
Benzo_[a]_anthracène	RAS	RAS	RAS	RAS
Benzo_[a]_pyrène	Biais	RAS	RAS	Biais
Benzo_[b]_fluoranthène	RAS	RAS	RAS	RAS
Benzo_[j]_fluoranthène	Biais	Biais	Biais	-
Benzo_[k]_fluoranthène	Biais	Biais	RAS	RAS
Somme b+j+k	RAS	RAS	RAS	Biais
Dibenzo_[a,h]_anthracène	RAS	RAS	RAS	RAS
Fluoranthène	RAS	RAS	RAS	RAS
Indéno_[1,2,3]_[c,d]_pyrène	RAS	RAS	RAS	RAS
Phénanthrène	RAS	RAS	RAS	RAS

En première approche on constate dans le Tableau 37 un biais sur la moyenne en B[a]P de l'étalon 1 obtenue par l'ensemble des participants. Ce biais s'explique par les résultats des laboratoires 12279, 12287 et 12295 qui ont tous surestimé la concentration en B[a]P de la solution 1. Ces 3 laboratoires ont d'ailleurs été avertis lors de l'évaluation statistique des Score Z. En écartant ces 3 laboratoires, le biais est écarté et la moyenne robuste des participants est en accord avec la valeur de référence.

L'étalon 3 présente un biais sur la mesure du B[a]P mais ceci est à corrélérer à la faible concentration de cet étalon, non représentative des quantités habituellement analysées par les laboratoires.

4.3.2 RESULTATS DES SCORES ZETA

L'objectif du score zeta est de comparer la performance du laboratoire par rapport à la valeur assignée, en tenant compte de l'incertitude associée à son résultat d'analyse au lieu de tenir compte de l'incertitude de l'ensemble des participants. Le score Zeta donne ainsi une information de la fiabilité des estimations réalisées de l'incertitude de mesure. Il caractérise la qualité, le bilan d'incertitude et la capacité avec ce bilan à recouvrir la valeur « vraie ». Il s'interprète comme le score Z. Un même laboratoire peut avoir un bon score Zeta et un mauvais score Z ce qui veut dire que bien que les incertitudes soit bien estimées, le résultat d'analyse est trop éloigné de la valeur de référence assignée.

Un score zeta supérieur à 3 ou inférieur à -3 fait l'objet d'un signal d'action, un score zeta supérieur à 2 ou inférieur à -2 donne lieu à un signal d'avertissement.

Le Tableau 12 présente les règles de marquage utilisées dans les Tableaux 37 à 39. Ces derniers présentent les résultats obtenus et les valeurs de scores zeta par composé et par participant pour chaque filtre. Les Figures 10 à 12 permettent de visualiser graphiquement les performances des laboratoires sur l'analyse de ces matrices.

Ainsi, il apparaît qu'un plus grand nombre de laboratoires dépasse les seuils d'avertissements et d'action en comparaison des Scores Z ce qui indique que de façon générale les incertitudes des participants ont été sous-estimées et de ce fait l'incertitude calculée n'est pas suffisamment grande pour expliquer l'écart entre le résultat d'analyse et la valeur de référence assignée au matériau lors de l'essai. Les laboratoires concernés par une action ou un avertissement doivent revoir leur bilan d'incertitude pour voir si une source d'incertitude n'a pas été oubliée ou sous-estimée.

Ceci semble cohérent avec les résultats présentés en annexe du guide pratique LCSQA pour l'estimation des incertitudes sur le mesurage du B[a]P réalisés sur site. Dans l'exemple de calcul réalisé à partir d'un jeu de donnée réel pour une analyse par HPLC/FLUO sur le B[a]P, l'incertitude analytique avait été évaluée à 37%. Or, lors de cette CIL, les laboratoires présentent des incertitudes de 9 à 39% avec une moyenne générale pour les laboratoires ayant rendu des incertitudes de 17%.

De plus, une grande majorité de laboratoires utilisent la même incertitude que le B[a]P pour l'ensemble des HAP alors que nombres de HAP sont plus difficiles à analyser et devraient présenter des niveaux d'incertitudes supérieures à celle du B[a]P. Pour certains HAP autres que le B[a]P, le comité européen CEN/TC 264/WG21 a rédigé un projet de spécification technique⁵ dans laquelle il préconise les incertitudes à respecter. Celles-ci sont présentées plus en détails dans le paragraphe 4.6.

⁵ CEN/TC 264/WG21 – Projet- Qualité de l'air — Méthode pour la mesure de benz[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, dibenz[a,h]anthracène, indeno[1,2,3-cd]pyrène et benzo[ghi]perylène

Tableau 38a : Résultats des scores Zeta pour l'étalon 1

Identification Laboratoire	SCORE ZÊTA									
	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyrène		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène	
	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal
12202										
12212		Incert. abs.		Incert. abs.						Incert. abs.
12220	0,46	-	1,70	-	-8,01	action			-2,76	avertissement
12235	0,03	-	0,14	-	-0,02	-	-1,62	-	-2,18	avertissement
12241	-1,19	-	0,54	-	6,47	action	-3,41	action	-9,83	action
12261	-0,26	-	-0,43	-	-1,01	-	-1,28	-	-1,88	-
12267	0,30	-	1,68	-	0,23	-	-2,11	avertissement	-2,44	avertissement
12279	4,96	action	6,07	action	5,57	action			-0,04	-
12287		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.				Incert. abs.
12295	0,41	-	3,54	action	0,33	-	-0,43	-	-2,43	avertissement
12296	0,31	-	-0,06	-						
12297	0,75	-	1,65	-	2,88	avertissement	-12,88	action	-3,67	action
12298		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.

Tableau 37b : Résultats des scores Zeta pour l'étalon 1

Identification Laboratoire	SCORE ZÊTA									
	Somme b+j+k		Dibenzo_a,h_anthracène		Fluoranthène		Indéno_1,2,3_c,d_pyrène		Phénanthrène	
	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal
12202										
12212		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.
12220			11,08	action			4,14	action	0,19	-
12235	-1,21	-	0,19	-	-0,48	-	-0,30	-	-0,26	-
12241			3,33	action	-13,80	action	12,35	action	-14,37	action
12261			1,99	-	-0,35	-	-4,74	action	-0,69	-
12267			0,09	-	0,50	-	0,34	-	0,41	-
12279			5,54	action	5,31	action	5,16	action	-2,08	avertissement
12287				Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.
12295			0,53	-	0,60	-	0,99	-	0,26	-
12296	0,00	-	-1,55	-	-0,88	-	-0,50	-	0,20	-
12297	-2,73	avertissement	3,46	action	-1,36	-	2,33	avertissement	-8,04	action
12298				Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.

Tableau 39a : Résultats des scores Zeta étalon 2

Identification Laboratoire	SCORE ZÊTA									
	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyrene		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène	
	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal
12202										
12212		Incert. abs.		Incert. abs.						Incert. abs.
12220	0,04	-	4,23	action	-1,05	-			-0,39	-
12235	-0,23	-	-0,04	-	-0,23	-	-1,05	-	-2,48	avertissement
12241	1,79	-	0,74	-	3,96	action				
12261										
12267	-0,16	-	1,06	-	0,04	-	-1,16	-	-0,90	-
12279	4,20	action	5,75	action	5,93	action			2,71	avertissement
12287				Incert. abs.						Incert. abs.
12295	1,19	-	2,23	avertissement	1,06	-			-1,52	-
12296	1,95	-	-0,43	-						
12297			3,50	action	-1,24	-			-1,86	-
12298		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.

Tableau 38b : Résultats des scores Zeta étalon 2

Identification Laboratoire	SCORE ZÊTA									
	Somme b+j+k		Dibenzo_a,h_anthracène		Fluoranthène		Indéno_1,2,3_c,d_pyrène		Phénanthrène	
	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal
12202							-0,79			
12212		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.
12220			8,94	action					-1,18	-
12235	-1,25	-	-0,28	-	-0,47	-	-0,28	-	0,13	-
12241					-0,27	-	5,40	action	3,15	action
12261										
12267			0,35	-	0,28	-	0,52	-	0,34	-
12279			6,99	action	6,20	action	1,96	-	5,37	action
12287								Incert. abs.		Incert. abs.
12295			1,29	-	0,88	-	1,17	-	0,74	-
12296	0,03	-	3,17		-2,31	avertissement	-1,66	-	-0,42	-
12297	-9,09	action	0,28	-	-2,65	avertissement	2,65	avertissement	-62,43	action
12298				Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.

Tableau 40a : Résultats des scores Zeta pour l'étalon 3

Identification Laboratoire	SCORE ZÊTA									
	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyrene		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène	
	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal
12202										
12212		Incert. abs.		Incert. abs.						Incert. abs.
12220	5,42	action		Incert. abs.	-2,21	avertissement			1,63	-
12235					-0,19	-				
12241										
12261										
12267	-0,49	-	0,55	-	0,01	-	-1,10	-	-0,64	-
12279	6,13	action	8,06	action	9,65	action			5,76	action
12287										
12295	2,87	avertissement	3,91	action	2,60	avertissement			0,74	-
12296										
12297										
12298										

Tableau 39b : Résultats des scores Zeta pour l'étalon 3

Identification Laboratoire	SCORE ZÊTA									
	Benzo_j_fluoranthène+_Benzo		Dibenzo_a,h_anthracène		Fluoranthène		Indéno_1,2,3_c,d_pyrène		Phénanthrène	
	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal	SCORE ZÊTA (ζ)	Déclenche- ment signal
12202										
12212		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.		Incert. abs.
12220									6,51	action
12235		Incert. abs.			0,45	-	-0,49	-	-0,27	-
12241									1,65	-
12261										
12267			0,37	-	0,35	-	0,51	-	0,23	-
12279			10,73	action	7,87	action	7,33	action	7,02	action
12287										
12295			3,39	action	3,17	action	2,86	avertissement	1,61	-
12296										
12297										
12298										Incert. abs.

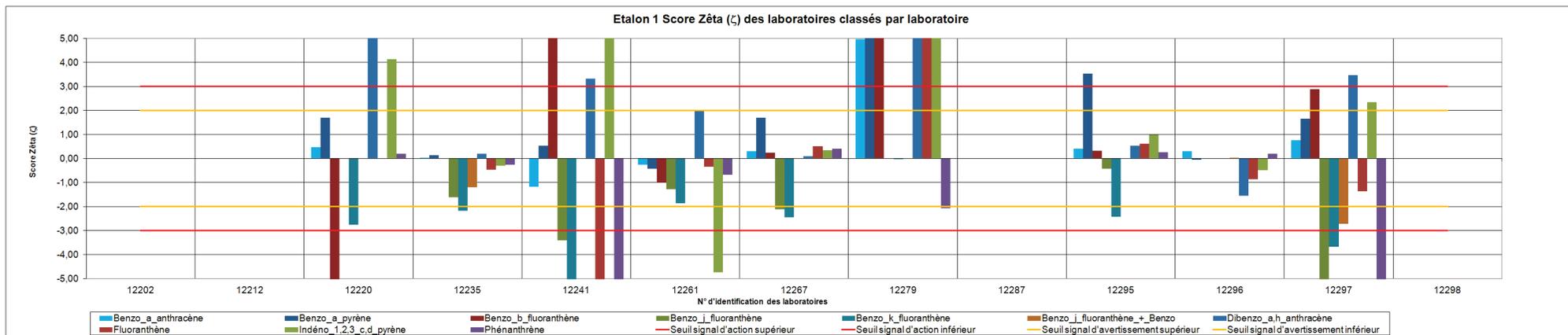


Figure 13 : Représentation graphique des scores Zeta des laboratoires pour l'étalon 1

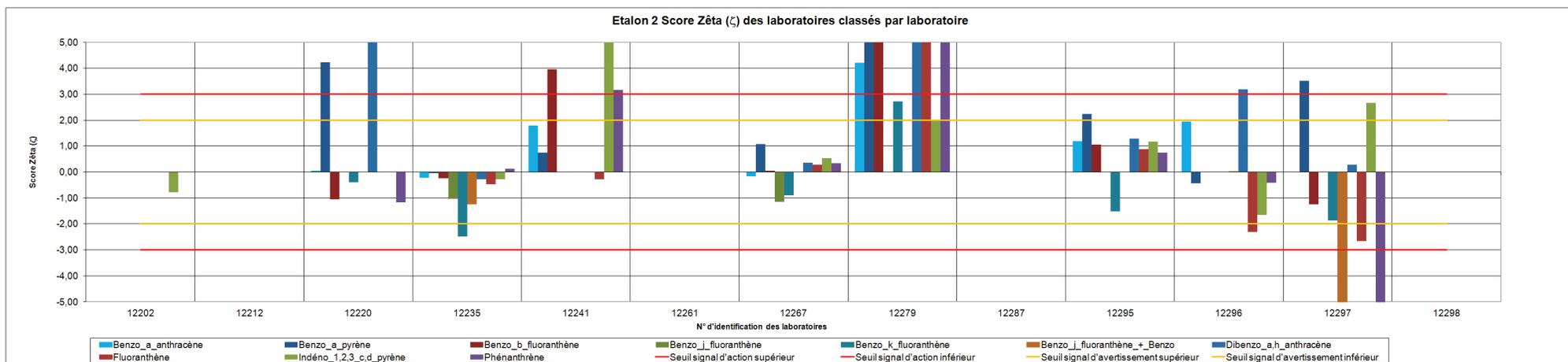


Figure 14 : Représentation graphique des scores Zeta des laboratoires pour l'étalon 2

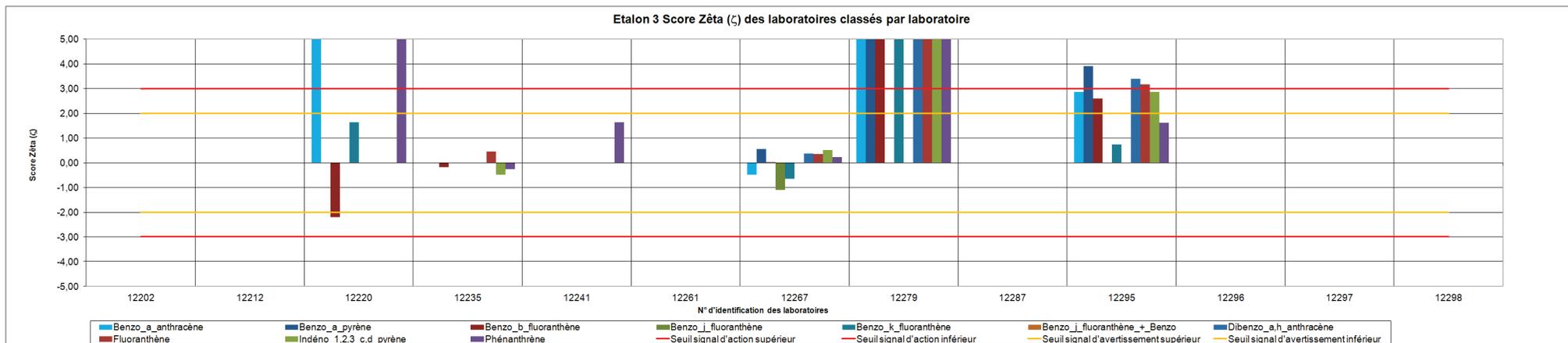


Figure 15 : Représentation graphique des scores Zeta des laboratoires pour l'étalon 3

4.4 RESULTATS SUR LE BLANC DE FILTRE F4

La norme NF EN 15549 préconise que la quantité de B[a]P mesurée dans les blancs des filtres, doit être inférieure à 4% de la valeur cible donc inférieure une concentration atmosphérique équivalente à $0,04 \text{ ng.m}^{-3}$. Le Tableau 41 présente les résultats des trois seuls laboratoires ayant rendu un résultat d'analyse du B[a]P sur le filtre 4 au dessus de la LQ. Les concentrations ont été calculées à partir des volumes théoriques prélevés sur des préleveurs bas débits et hauts débits sur 24 h.

Tableau 41 : Résultats par laboratoires pour l'analyse du B[a]P sur le filtre 4

Laboratoire	ng/filtre	ng/m^3 bas débit	ng/m^3 haut débit
12295	0,19	0,01	0,00
12279	0,78	0,03	0,00
12212	3,79	0,16	0,01

Seul le laboratoire 12212 présente un blanc analytique incompatible avec les AASQA travaillant sur des préleveurs bas débits. Les laboratoires 12295 et 12279 obtiennent des blancs analytiques cohérents avec toutes les méthodes de prélèvements utilisables par les AASQA. Les AASQA utilisant des appareils bas volume devront vérifier si leurs laboratoires font partie des deux laboratoires identifiés ci-dessus. Dans le cas contraire elles devront vérifier la capacité des laboratoires à respecter les valeurs maximales de blanc analytique..

Les autres laboratoires peuvent être évalués sur leurs valeurs des limites de quantification (voir paragraphe 4.1).

4.5 RESULTATS CONCERNANT LE FILTRE DE REFERENCE F3

Actuellement les laboratoires vérifient la justesse de leur méthode avec des MRC sous forme de particules. Ces matériaux ne sont pas représentatifs des filtres impactés par des particules prélevées dans l'air ambiant et analysés par les laboratoires. C'est pourquoi, pour la comparaison inter laboratoires de 2012, le LNE a développé une technique permettant de doper artificiellement des filtres avec des particules. Le filtre de référence F3 a donc été chargé à partir de cendres issues de procédés de combustion et les concentrations moyennes en HAP du lot utilisé pour la comparaison inter laboratoire ont été caractérisées comme indiqué au paragraphe 2.4.2.2.

En première approche, les résultats de la CIL pour le filtre F3 ont été exploités en considérant les concentrations fournies par le LNE comme correspondant aux valeurs assignées de cette matrice et les Scores Z calculés selon ces valeurs. La Figure 16 présente les résultats des Scores Z des laboratoires selon cette approche.

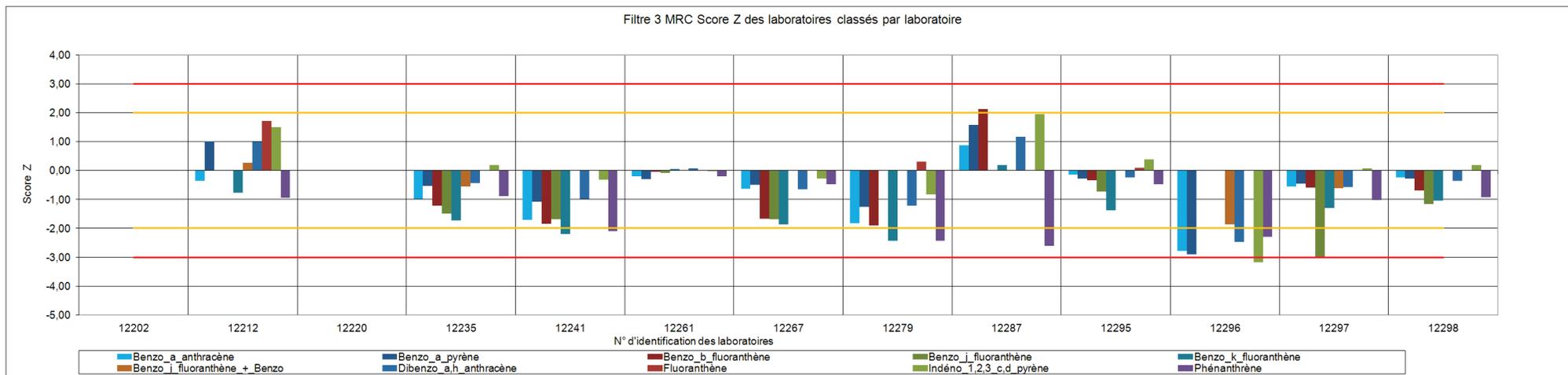


Figure 16 : Représentation graphique des Z scores des laboratoires pour le filtre 3 interprété comme un matériau de référence

Il y a une tendance nette des laboratoires à sous-estimer les valeurs assignées pour l'ensemble des HAP. Ainsi en deuxième approche, le filtre F3 a été considéré comme un matériau d'essai simple et les valeurs assignées définies par les moyennes robustes des participants. Les Z scores qui en découlent sont présentés sur la Figure 17.

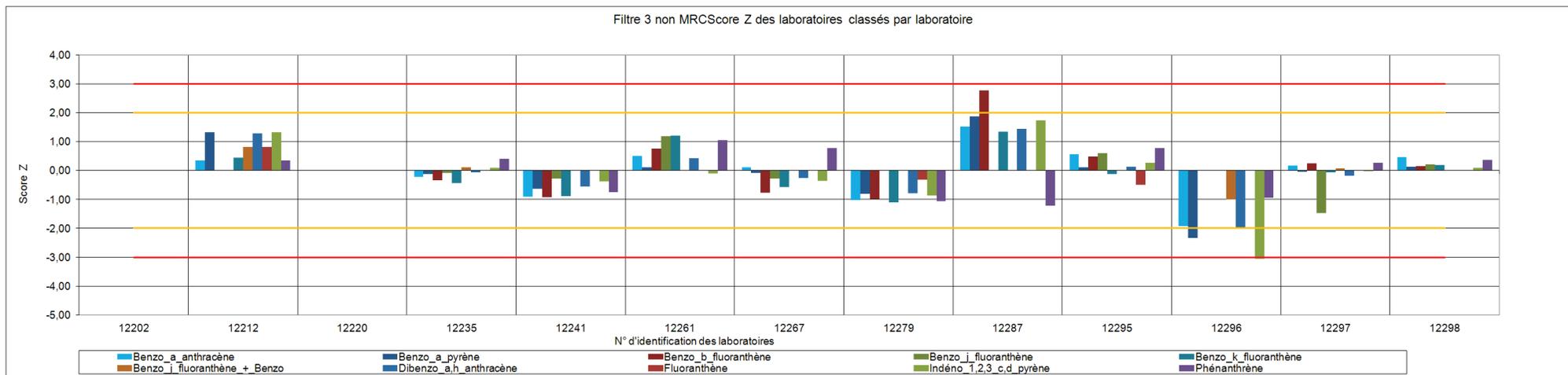


Figure 17 : Représentation graphique des Z scores des laboratoires pour le filtre F3 interprété comme un matériau d'essai simple.

Avec cette deuxième approche les résultats des participants sont mieux répartis autour de la valeur consensuelle et le profil général des Scores Z paraît plus cohérent par rapport aux résultats obtenus sur les filtres réels F1 et F2 (voir paragraphe 3.3.3).

Il a donc été décidé que l'ensemble des traitements statistiques du filtre F3 présentés dans ce rapport soient effectués selon les moyennes robustes des participants et ne tiennent pas compte de la valeur fournie par le LNE.

4.6 ACCORD AVEC LES PRESCRIPTIONS DE LA DIRECTIVE : INCERTITUDE ELARGIE

La directive Européenne exige une incertitude élargie inférieure à 50% pour la mesure du B[a]P que cela soit pour des mesures fixes ou indicatives. (Annexe IV de la directive 2004/107/CE). Pour les autres HAP, le comité européen CEN/TC 264/WG21 est en cours de rédaction d'une spécification technique dans laquelle il préconise les incertitudes à respecter. Seuls le benzo_j_fluoranthène, le phénanthrène et le fluoranthène ne possèdent pas de valeur d'incertitude indicative à respecter.

Les incertitudes élargies obtenues lors de cet essai ont pu être calculée selon la norme NF-EN-17025 qui permet l'utilisation du coefficient de reproductibilité S_R pour estimer l'incertitude élargie en utilisant la formule suivante :

$$\text{Incertainete élargie } U = 2 \times S_R$$

Le Tableau 42 présente les incertitudes élargies obtenues par l'ensemble des laboratoires pour chaque paramètre et chaque matrice ainsi que l'incertitude imposée ou préconisé selon les paramètres.

Tableau 42 : Estimation des incertitudes élargies de la CIL HAP 2012

Substances	Incertitude élargie U (%)								Incertitudes cibles directive 2004/107/CE et CEN/TC 264
	Extrait 1	Extrait 2	Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	
Benzo_a_anthracène	9%	26%	45%	81%	60%	14%	31%	65%	80%
Benzo_a_pyrène	25%	37%	44%	76%	54%	30%	44%	57%	50%
Benzo_b_fluoranthène	21%	32%	30%	45%	22%	25%	47%	83%	60%
Benzo_j_fluoranthène	21%	49%	80%	78%	42%	22%	28%	-	
Benzo_k_fluoranthène	21%	24%	33%	58%	39%	14%	34%	56%	80%
Somme b+j+k	58%	50%	31%	97%	91%	17%	37%	52%	84%
Dibenzo_a,h_anthracène	30%	31%	165%	267%	70%	43%	75%	117%	106%
Fluoranthène	33%	30%	37%	85%	-	19%	49%	50%	
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	26%	37%	32%	84%	46%	41%	47%	79%	66%
Phénanthrène	20%	19%	54%	208%	73%	20%	24%	42%	

Les résultats obtenus sur le B[a]P, seul HAP réglementé, sont en accord avec les prescriptions de la directive pour les extraits. Le filtre 3 dépasse légèrement la valeur cible alors que le filtre 2 atteint 76%. Cette valeur médiocre est à corréliser aux faibles concentrations du filtre 2 correspondant à des valeurs d'été pour un prélèvement par Partisol et à des valeurs extrêmement faibles pour un prélèvement par DA-80. Pour les étalons, seuls l'étalon 3 dépasse légèrement les prescriptions mais correspond lui aussi à des concentrations assez faibles.

Pour les autres HAP, les résultats obtenus paraissent globalement satisfaisant compte tenu des incertitudes actuellement préconisées pour leur analyse.

Une grande majorité d'AASQA utilise des prélèvements hauts débits et respecte ainsi plus facilement les incertitudes. Cependant les AASQA utilisant des prélèvements bas débits devront porter une attention toute particulière aux résultats de leurs laboratoires.

4.7 EVOLUTION PAR RAPPORT AUX ANNEES PRECEDENTES

Les résultats obtenus lors de cette comparaison inter laboratoires sur l'analyse du B[a]P ont été comparés à ceux obtenus depuis 2004. A noter qu'à partir de 2008, le choix a été fait d'utiliser les méthodes statistiques robustes (NF ISO 5725-5 et NF-EN-13528) alors qu'auparavant ces dernières reposaient uniquement sur la norme NF ISO 5725-2.

Les Figure 18 à 20 présentent l'incertitude élargie obtenue pour chaque matrice depuis 2004. Il est également renseigné la concentration équivalente à un prélèvement haut et bas débit en B[a]P de chaque matrice.

Suite à des résultats médiocres obtenus en 2008 pour les extraits, les laboratoires ont fortement améliorés l'analyse de ces matrices lors des deux dernières CIL.

Pour les étalons, il est toujours constaté une certaine constance dans la difficulté des laboratoires pour l'analyse des solutions étalons faiblement concentrées.

Concernant les filtres, une nette amélioration a été constatée entre 2008 et 2010 et la tendance semble se poursuivre sur la CIL 2012 même si deux des trois filtres dépassent les prescriptions de la directive en raison de faibles concentrations pour le filtre F2. Le filtre F3 dépasse que très légèrement les prescriptions.

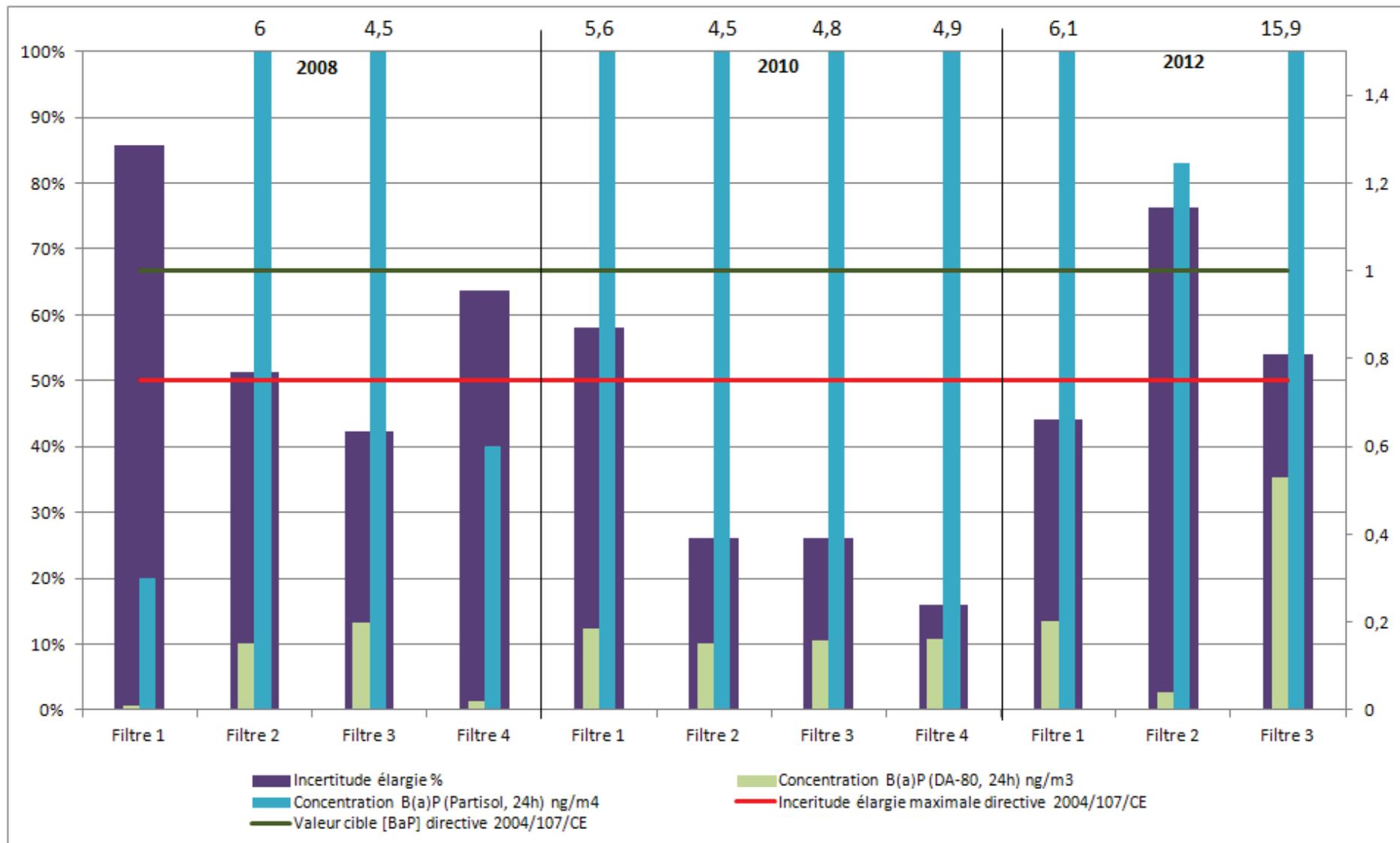


Figure 18 : Evolution de l'incertitude élargie obtenus sur les filtres pour l'analyse du BaP depuis 2008

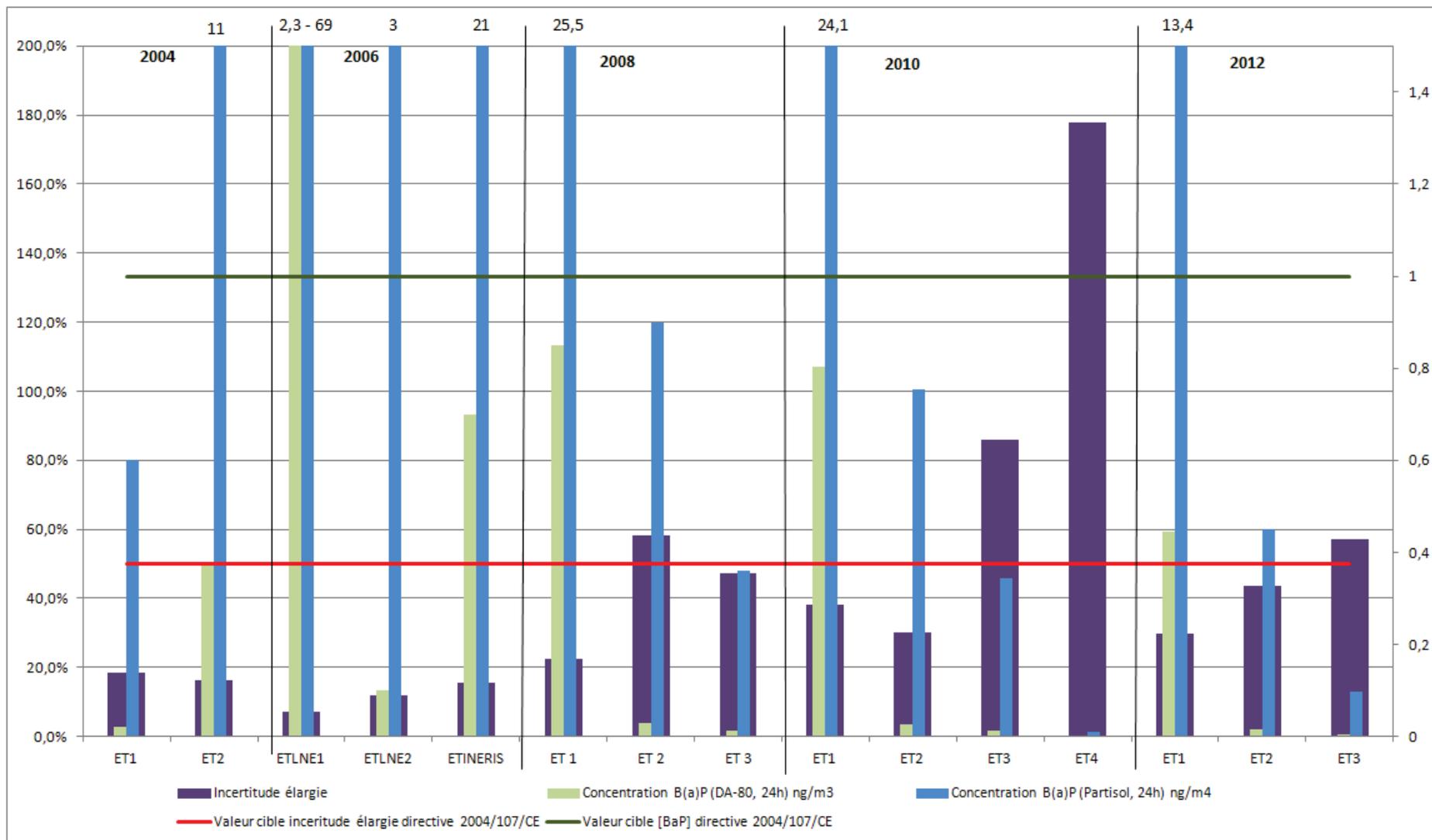


Figure 19 : Evolution de l'incertitude élargie obtenus sur les étalons pour l'analyse du BaP depuis 2004

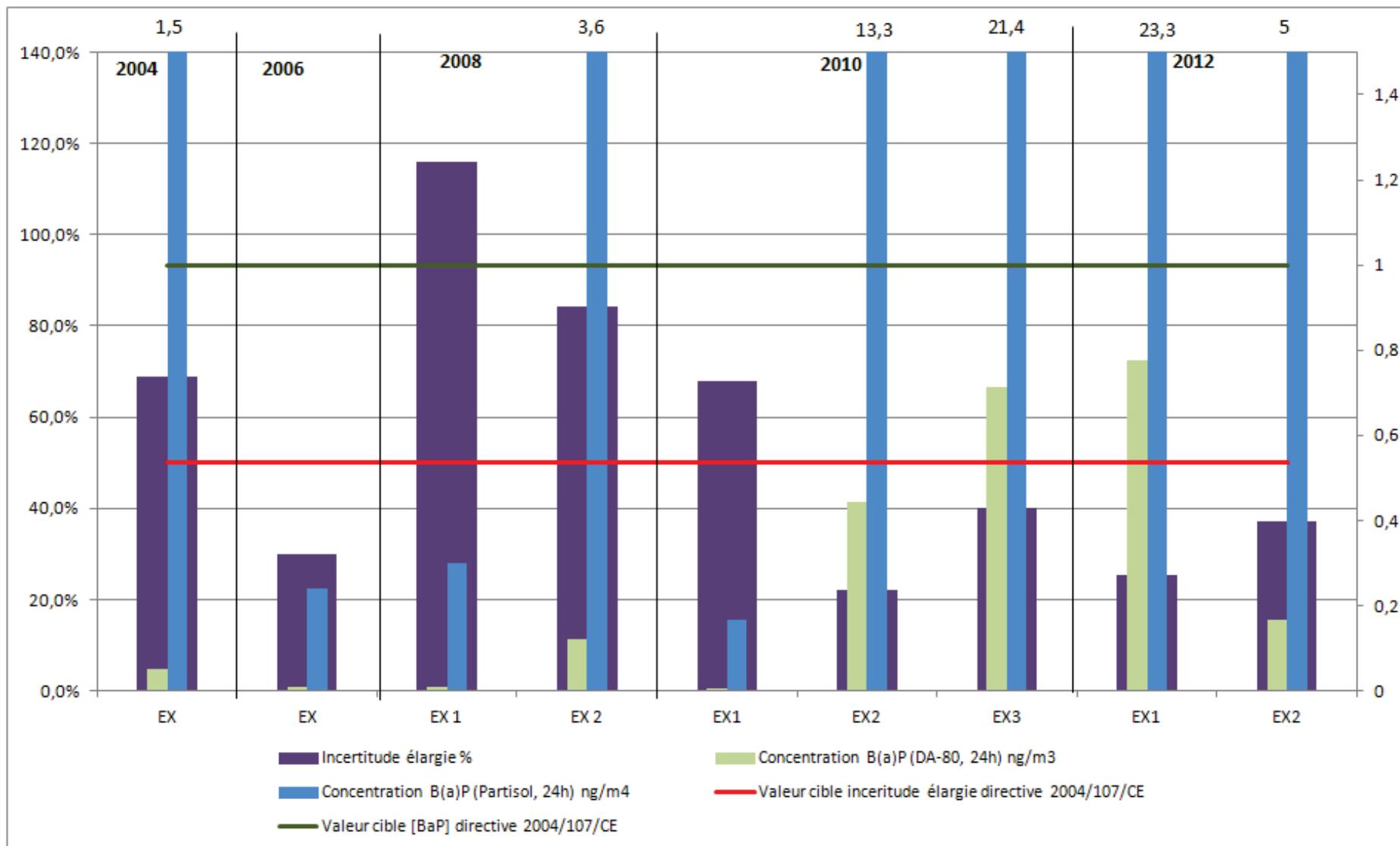


Figure 20 : Evolution de l'incertitude élargie obtenus sur les extraits pour l'analyse du BaP depuis 2004

La Figure 21 présente l'évolution des scores Z des laboratoires depuis 2006 sur l'analyse du B[a]P. Les résultats sont présentés en se basant sur les codes confidentiels fournis cette année.

Les laboratoires ayant des coefficients élevés et ceux pour lesquels les coefficients se sont dégradés devront mettre en œuvre des actions d'optimisation de leur méthode d'analyse.

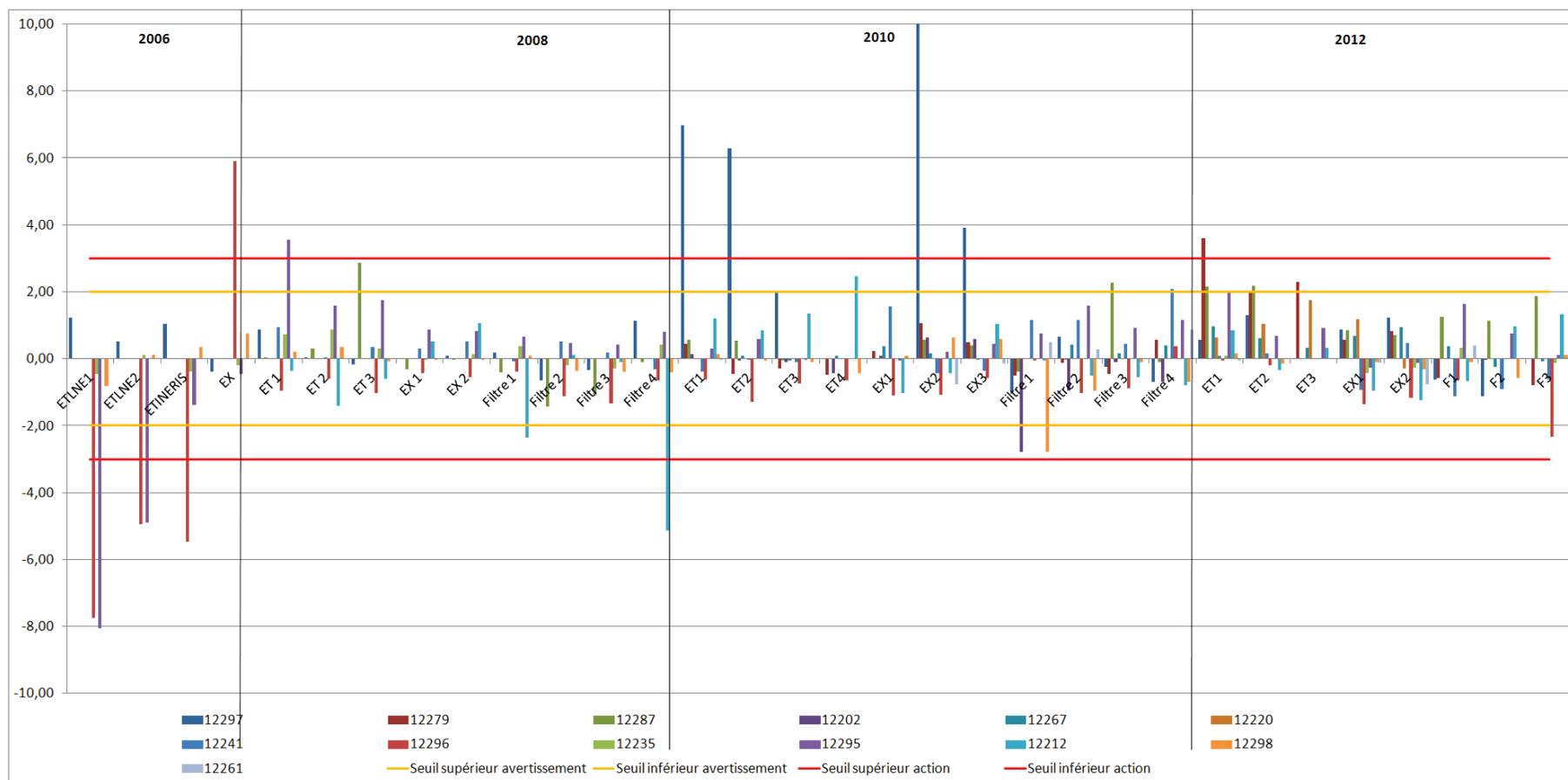


Figure 21 : Evolution des Z scores des laboratoires depuis 2006 sur l'analyse du BaP

On constate globalement que la population a tendance à se resserrer avec des scores Z moins aberrants ce qui tend à confirmer l'amélioration des performances des laboratoires pour l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant.

5. CONCLUSIONS

Dans le cadre de l'assistance aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), un essai de comparaison inter laboratoires analytique a été organisé par l'INERIS en collaboration avec le LNE au second semestre 2012. Cet essai portait sur l'analyse du Benzo[a]Pyrène ([B[a]P) et des autres HAP concernés par la directive 2004/107/CE du 15 décembre 2004 ainsi que sur le phénanthrène et le fluoranthène.

La norme NF EN 15549 étant seulement applicable pour le B[a]P, les laboratoires ont mis en œuvre leurs propres méthodes analytiques pour les autres HAP, ce qui permet d'obtenir des informations sur les performances analytiques des laboratoires et sur les améliorations possibles, et au final, de compléter les éléments de comparabilité des données au niveau national.

Cet exercice comprenait des matrices de concentrations différentes avec des niveaux variés afin de prendre en compte les gammes de travail habituelles des laboratoires réalisant l'analyse de filtres issus de prélèvements haut débit ou bas débit.

Le traitement statistique appliqué lors de cet exercice de comparaison inter laboratoire respecte les préconisations de la norme NF EN ISO/CEI 17043 et repose sur une analyse robuste des résultats.

Les laboratoires dépassant les seuils d'évaluations lors de l'évaluation d'aptitude par les scores Z et Zeta doivent mettre en place des actions correctives sur la méthode de mesure des composés incriminés. Lors de cette CIL, il est apparu qu'un plus grand nombre de laboratoires dépasse les seuils d'avertissements et d'action pour les scores Zeta en comparaison des Scores Z. Ceci indique que de façon générale les incertitudes des participants ont été sous-estimées et de ce fait l'incertitude calculée n'est pas suffisamment grande pour expliquer l'écart entre le résultat d'analyse et la valeur de référence assignée au matériau lors de l'essai. Les laboratoires concernés par une action ou un avertissement doivent revoir leur bilan d'incertitude pour voir si une source d'incertitude n'a pas été oubliée ou sous-estimée.

Les AASQA devront porter une grande attention aux limites de quantification de leurs laboratoires. En effet, seulement 5 laboratoires sur les 13 ayant rendu des résultats respectent les LQ compatibles aux prélèvements bas débits. Le respect des LQ doivent être imposé par les AASQA et faire parti intégrante du cahier des charges rédigés pour les laboratoires.

Une attention toute particulière doit être portée par les AASQA utilisatrices de prélèvements bas débits qui occasionnent des incertitudes, LQ et valeurs de blancs analytiques plus contraignantes.

Par rapport aux exigences de la directive, on constate une constance de la performance de l'ensemble des laboratoires pour le respect des incertitudes dans les gammes habituelles de concentrations analysées en air ambiant. Les dépassements des prescriptions de la directive ont eu lieu sur des matériaux d'essais peu chargés.

Ces résultats montrent l'importance de la participation régulière des laboratoires aux comparaisons inter laboratoires afin d'optimiser et valider continuellement leur(s) méthode(s) d'analyse(s) et le cas échéant d'identifier et de solutionner d'éventuels problèmes.

Par ailleurs, il a été plusieurs fois constaté des erreurs lors de la saisie des résultats. Les laboratoires sont donc invités à bien vérifier leur saisie avant validation du formulaire de saisie lors des futures CIL. La validation figeant définitivement les résultats fournis.

6. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Résultats bruts obtenus sur les étalons	6
Annexe 2	Résultats bruts obtenus sur les extraits	4
Annexe 3	Résultats bruts obtenus sur les filtres	8

ANNEXE 1 :

Résultats bruts obtenus sur les étalons

Fond Gris

Laboratoire dont les Mesures ont été exclues par Avis d'Expert

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrène			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	211,58	12,41	5,87%	313,25									325,31	19,64	6,04%
12212	194,32	25,30	13,02%	362,01	42,17	11,65%							195,83	12,93	6,60%
12220	233,32	1,62	0,69%	350,94	71,73	20,44%	285,14	4,34	1,52%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	200,82	4,81	2,40%
12235	228,65	1,25	0,55%	325,51	1,55	0,48%	398,11	2,21	0,55%	203,81	2,10	1,03%	187,75	1,45	0,77%
12241	221,00	7,87	3,56%	325,50	7,85	2,41%	478,00	5,42	1,13%	217,25	5,85	2,69%	180,50	5,00	2,77%
12261	226,25	0,96	0,42%	318,25	2,22	0,70%	391,00	3,83	0,98%	229,50	3,11	1,35%	218,00	2,16	0,99%
12267	233,25	1,12	0,48%	367,44	1,42	0,39%	405,91	1,78	0,44%	203,98	1,32	0,65%	193,22	0,69	0,36%
12279	321,13	15,55	4,84%	493,26	39,40	7,99%	574,78	14,46	2,52%				228,46	21,25	9,30%
12287	262,00	8,68	3,31%	424,00	17,11	4,03%	399,65	29,02	7,26%				199,50	4,81	2,41%
12295	235,72	2,03	0,86%	417,16	1,42	0,34%	409,72	2,90	0,71%	225,46	7,51	3,33%	193,44	1,25	0,64%
12296	237,08	0,97	0,41%	318,48	5,21	1,64%									
12297	236,00	12,70	5,38%	347,75	43,62	12,54%	429,25	23,56	5,49%	169,50	28,35	16,73%	203,50	9,04	4,44%
12298	221,35	1,52	0,69%	328,50	2,73	0,83%	380,69	4,38	1,15%	199,35	20,18	10,12%	195,27	1,96	1,01%

Etalon 1

Identification Laboratoire	Somme b+j+k			Dibenzo_a,h_anthracène			Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrène			Phénanthrène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202				199,32	76,28	38,27%	652,36	22,99	3,52%	633,21	164,08	25,91%	1222,01	41,94	3,43%
12212	892,50	74,66	8,36%	156,45	5,17	3,30%	528,85	21,76	4,11%	465,34	18,55	3,99%	1033,10	15,41	1,49%
12220	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	499,38	28,58	5,72%	5,00	0,00	0,00%	747,62	21,93	2,93%	1250,53	12,32	0,99%
12235	789,67	5,48	0,69%	231,36	1,34	0,58%	587,74	2,09	0,36%	578,80	4,12	0,71%	1207,63	3,46	0,29%
12241				248,75	4,35	1,75%	454,00	4,32	0,95%	866,00	11,14	1,29%	904,50	15,44	1,71%
12261				240,50	5,80	2,41%	613,00	7,75	1,26%	548,75	8,42	1,53%	1232,00	12,73	1,03%
12267				228,54	0,66	0,29%	639,90	1,69	0,26%	611,89	2,32	0,38%	1278,34	4,67	0,37%
12279				336,91	19,22	5,70%	849,17	91,87	10,82%	853,64	16,11	1,89%	1106,67	39,04	3,53%
12287				273,38	25,03	9,16%	630,88	16,91	2,68%	635,00	11,38	1,79%	1248,38	43,24	3,46%
12295				235,74	2,23	0,94%	639,16	11,48	1,80%	651,12	7,28	1,12%	1286,73	14,47	1,12%
12296	865,25	9,00	1,04%	203,23	1,62	0,79%	589,98	2,78	0,47%	567,38	3,01	0,53%	1264,78	1,65	0,13%
12297	802,25	60,86	7,59%	267,25	38,18	14,29%	583,00	40,17	6,89%	664,50	61,09	9,19%	1052,00	65,07	6,19%
12298				217,10	1,51	0,70%	586,34	5,04	0,86%	565,17	14,82	2,62%	1215,57	13,24	1,09%

Etalon 1

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrène			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	9,60	1,33	13,90%	10,85	2,15	19,78%							9,99	1,84	18,43%
12212	8,53	1,88	22,00%	9,86	1,10	11,20%							6,11	0,90	14,76%
12220	7,80	0,30	3,87%	13,55	1,20	8,85%	9,18	0,44	4,78%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	6,52	0,34	5,26%
12235	7,47	0,04	0,52%	10,74	0,02	0,16%	13,07	0,06	0,49%	7,20	0,53	7,33%	6,15	0,03	0,49%
12241	8,40	0,26	3,07%	11,20	0,43	3,86%	16,70	0,22	1,29%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%
12261															
12267	7,40	0,01	0,19%	12,38	0,28	2,25%	13,44	0,25	1,87%	6,22	0,11	1,69%	6,35	0,13	2,00%
12279	10,13	0,57	5,64%	16,12	0,24	1,51%	19,84	0,71	3,59%				9,08	0,18	1,97%
12287	20,00	0,00	0,00%	16,58	1,41	8,48%	50,00	0,00	0,00%				10,45	1,33	12,73%
12295	8,45	0,17	2,03%	12,61	0,35	2,76%	14,63	0,37	2,52%				6,90	0,18	2,63%
12296	10,10	0,08	0,81%	10,23	0,19	1,85%									
12297	6,00	0,00	0,00%	14,25	0,96	6,72%	12,75	0,50	3,92%	0,01	0,00	0,00%	6,75	0,50	7,41%
12298	7,06	0,11	1,59%	10,37	0,01	0,12%	12,75	0,10	0,79%	5,84	0,55	9,41%	6,32	0,06	0,90%

Etalon 2

Identification Laboratoire	Somme b+j+k			Dibenzo_a,h_anthracène			Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrène			Phénanthrène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	34,90			6,92	2,30	33,30%	18,55	0,77	4,16%	17,92	6,76	37,74%	37,09	1,37	3,70%
12212	25,46	1,49	5,85%	5,53	0,70	12,64%	65,67	90,40	137,67%	10,89	0,96	8,81%	40,16	2,79	6,94%
12220	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	14,34	1,16	8,11%	5,00	0,00	0,00%	20,00	0,00	0,00%	39,38	3,25	8,26%
12235	26,43	0,56	2,11%	7,40	0,03	0,36%	19,75	0,07	0,37%	19,46	0,33	1,67%	42,12	2,94	6,99%
12241				10,00	0,00	0,00%	20,40	0,78	3,82%	27,43	2,03	7,39%	45,18	0,98	2,16%
12261															
12267				8,14	0,29	3,60%	21,10	0,08	0,40%	20,79	0,60	2,87%	42,58	0,32	0,75%
12279				12,92	0,45	3,51%	30,44	1,48	4,86%	22,59	1,02	4,51%	60,04	3,95	6,57%
12287				50,00	0,00	0,00%	50,00	0,00	0,00%	27,70	2,53	9,14%	37,73	6,47	17,15%
12295				8,37	0,18	2,13%	21,83	0,57	2,60%	22,22	1,50	6,75%	46,37	0,87	1,88%
12296	29,10	0,88	3,03%	10,00	0,00	0,00%	18,53	0,25	1,35%	17,15	0,52	3,03%	39,90	0,27	0,68%
12297	19,50	1,00	5,13%	7,75	1,26	16,24%	17,75	2,36	13,31%	24,25	2,22	9,14%	8,50	1,29	15,19%
12298				7,48	0,23	3,06%	19,25	0,23	1,20%	19,51	1,62	8,32%	42,01	0,43	1,02%

Etalon 2

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrène			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	1,92	0,27	14,19%	1,84	0,42	22,77%							1,82	0,39	21,27%
12212	2,98	0,70	23,51%	2,59	0,54	20,83%							1,59	0,25	15,87%
12220	2,32	0,32	13,58%	3,85	0,35	9,07%	2,59	0,32	12,50%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	1,78	0,10	5,85%
12235	2,50	0,00	0,00%	2,50	0,00	0,00%	2,82	0,03	0,93%	2,50	0,00	0,00%	2,50	0,00	0,00%
12241	5,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%
12261															
12267	1,39	0,09	6,13%	2,59	0,09	3,40%	2,88	0,09	3,03%	1,16	0,18	15,90%	1,33	0,15	11,21%
12279	2,56	0,28	11,01%	4,31	0,28	6,50%	6,09	0,57	9,39%				2,45	0,12	4,92%
12287	20,00	0,00	0,00%	8,00	0,00	0,00%	50,00	0,00	0,00%				8,00	0,00	0,00%
12295	2,13	0,11	5,11%	3,10	0,38	12,36%	3,63	0,37	10,33%				1,75	0,17	9,90%
12296	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%									
12297	0,01	0,00	0,00%	0,01	0,00	0,00%	0,01	0,00	0,00%	0,01	0,00	0,00%	0,01	0,00	0,00%
12298	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%

Etalon 3

Identification Laboratoire	Somme b+j+k			Dibenzo_a,h_anthracène			Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrène			Phénanthrène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	6,70						3,60	0,21	5,78%	1,63	0,45	27,52%	6,82	0,58	8,57%
12212	3,83	0,45	11,71%	1,68	0,30	17,83%	5,04	0,35	6,90%	3,08	0,59	19,16%	9,35	0,91	9,71%
12220	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	20,00	0,00	0,00%	12,52	0,44	3,50%
12235	2,82	0,03	0,93%	2,50	0,00	0,00%	4,65	0,62	13,36%	4,09	0,10	2,35%	8,69	0,05	0,63%
12241				10,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	9,73	0,39	3,97%
12261															
12267				1,82	0,05	2,86%	4,62	0,09	1,97%	4,55	0,09	2,07%	9,26	0,08	0,84%
12279				4,40	0,41	9,21%	7,49	0,70	9,29%	7,51	0,36	4,76%	14,94	1,38	9,22%
12287				50,00	0,00	0,00%	50,00	0,00	0,00%	20,00	0,00	0,00%	20,00	0,00	0,00%
12295				2,14	0,23	10,58%	5,49	0,45	8,29%	5,67	0,52	9,11%	11,52	0,66	5,73%
12296	20,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%
12297	0,01	0,00	0,00%	0,01	0,00	0,00%	0,01	0,00	0,00%	0,01	0,00	0,00%	0,01	0,00	0,00%
12298				5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	8,85	0,14	1,53%

Etalon 3

ANNEXE 2 :

Résultats bruts obtenus sur les extraits

Fond Gris

Laboratoire dont les Mesures ont été exclues par Avis d'Expert

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrène			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	1547,83	95,42	6,16%	552,82	71,07	12,86%							991,07		
12212	2022,28	27,42	1,36%	492,13	24,88	5,06%							1580,59	152,93	9,68%
12220	1492,37	5,83	0,39%	645,56	38,81	6,01%	2040,42	12,37	0,61%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	1268,38	11,31	0,89%
12235	1543,65	2,40	0,16%	529,69	3,74	0,71%	3151,30	3,20	0,10%	2170,10	2,71	0,12%	1216,38	3,24	0,27%
12241	1496,00	61,95	4,14%	493,75	33,02	6,69%	3708,75	135,96	3,67%	2506,75	94,72	3,78%	1343,25	55,28	4,12%
12261	1616,00	2,31	0,14%	551,75	2,87	0,52%	3329,25	22,60	0,68%	2695,00	11,40	0,42%	1548,25	6,55	0,42%
12267	1603,65	6,21	0,39%	608,44	0,87	0,14%	3294,32	7,27	0,22%	2242,47	5,18	0,23%	1279,16	2,33	0,18%
12279	1639,03	28,25	1,72%	600,11	14,26	2,38%	3528,32	65,89	1,87%				1219,57	9,02	0,74%
12287	1589,83	30,64	1,93%	621,75	24,77	3,98%	2944,00	157,96	5,37%				1135,63	32,94	2,90%
12295	1553,70	14,72	0,95%	541,09	2,74	0,51%	3099,09	20,57	0,66%	2167,59	54,08	2,50%	1192,14	4,49	0,38%
12296	1647,18	11,56	0,70%	462,25	21,95	4,75%									
12297	1632,25	51,75	3,17%	623,00	29,74	4,77%	3494,25	134,91	3,86%	2140,25	163,17	7,62%	1352,25	60,44	4,47%
12298	1533,00	12,41	0,81%	553,41	7,36	1,33%	3080,55	21,72	0,70%	2096,46	14,32	0,68%	1292,79	12,60	0,97%

Extrait 1

Identification Laboratoire	Somme b+j+k			Dibenzo_a,h_anthracène			Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrène			Phénanthrène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	1942,52			388,43			1358,45	31,98	2,35%	1833,45	220,35	12,02%	1676,93		
12212	10048,08	962,49	9,58%	230,02	41,37	17,99%	2692,36	73,34	2,72%	2987,58	123,98	4,15%	1362,51	69,55	5,10%
12220	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	554,43	12,82	2,31%	9,71	2,46	25,32%	2660,89	65,97	2,48%	1123,64	51,03	4,54%
12235	5787,77	1496,19	25,85%	242,58	2,92	1,20%	2448,29	500,49	20,44%	2371,23	2,67	0,11%	1318,01	0,98	0,07%
12241				271,50	12,18	4,49%	1689,00	89,17	5,28%	3122,50	100,72	3,23%	955,00	51,39	5,38%
12261				308,75	1,71	0,55%	2385,50	11,56	0,48%	2135,50	30,96	1,45%	1375,00	9,83	0,72%
12267				251,62	0,95	0,38%	2366,27	3,02	0,13%	2506,85	5,92	0,24%	1394,79	1,79	0,13%
12279				273,31	5,57	2,04%	2542,04	38,85	1,53%	2877,57	45,36	1,58%	1276,84	23,05	1,81%
12287				294,30	27,10	9,21%	2109,38	73,43	3,48%	2377,45	60,81	2,56%	1200,00	51,89	4,32%
12295				213,57	0,80	0,38%	1944,60	4,45	0,23%	2358,28	14,68	0,62%	1210,37	10,70	0,88%
12296	7441,50	46,26	0,62%	230,80	1,80	0,78%	2240,28	13,48	0,60%	2524,23	14,28	0,57%	1325,35	11,60	0,87%
12297	6986,75	346,74	4,96%	292,00	6,68	2,29%	2411,25	86,98	3,61%	2687,25	136,14	5,07%	1450,50	83,44	5,75%
12298				243,25	3,18	1,31%	2179,41	5,54	0,25%	2279,27	23,90	1,05%	1312,47	2,96	0,23%

Extrait 1

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrène			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	333,49	27,85	8,35%	74,73	8,25	11,03%							396,32	71,79	18,12%
12212	445,20	68,71	15,43%	93,89	13,39	14,26%							333,52	27,26	8,17%
12220	292,12	1,97	0,67%	115,80	11,28	9,74%	420,61	4,02	0,96%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	269,23	3,04	1,13%
12235	323,31	0,81	0,25%	116,12	0,52	0,44%	659,53	1,70	0,26%	449,07	2,41	0,54%	267,46	0,58	0,22%
12241	381,25	4,99	1,31%	133,25	3,30	2,48%	935,00	19,20	2,05%	610,75	16,46	2,69%	339,50	5,57	1,64%
12261	314,10	5,42	1,72%	104,63	0,70	0,67%	659,25	6,70	1,02%	524,60	14,28	2,72%	318,90	3,85	1,21%
12267	388,16	3,35	0,86%	144,54	1,20	0,83%	785,43	6,95	0,88%	529,12	5,23	0,99%	323,85	2,85	0,88%
12279	381,70	32,31	8,46%	141,87	12,37	8,72%	791,20	80,06	10,12%				265,08	12,47	4,71%
12287	365,45	10,68	2,92%	139,00	4,55	3,27%	718,88	26,72	3,72%				282,58	3,25	1,15%
12295	299,92	1,18	0,39%	119,43	0,58	0,48%	620,29	7,71	1,24%	445,43	9,81	2,20%	251,05	3,01	1,20%
12296	334,45	3,69	1,10%	95,63	2,75	2,87%									
12297	327,50	12,07	3,69%	151,00	8,76	5,80%	716,00	33,54	4,68%	240,50	16,36	6,80%	301,25	17,80	5,91%
12298	319,75	1,64	0,51%	115,11	0,49	0,43%	634,36	3,66	0,58%	414,52	11,82	2,85%	280,58	1,68	0,60%

Extrait 2

Identification Laboratoire	Somme b+j+k			Dibenzo_a,h_anthracène			Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrène			Phénanthrène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	1203,96			200,79	75,56	37,63%	264,40	13,33	5,04%	485,26	156,91	32,34%	378,89		
12212	2010,68	124,97	6,22%	73,05	10,80	14,79%	600,86	49,88	8,30%	694,22	129,87	18,71%	286,45	22,64	7,90%
12220	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	124,62	1,56	1,25%	5,00	0,00	0,00%	596,34	22,22	3,73%	243,97	1,67	0,68%
12235	1376,06	3,10	0,23%	65,34	0,28	0,43%	458,19	1,27	0,28%	501,88	2,36	0,47%	274,28	1,01	0,37%
12241				87,30	1,31	1,51%	425,50	6,95	1,63%	782,50	7,33	0,94%	245,50	6,66	2,71%
12261				69,90	2,90	4,15%	444,88	3,23	0,73%	452,35	12,07	2,67%	264,13	4,52	1,71%
12267				78,17	0,54	0,69%	559,24	5,59	1,00%	598,46	7,63	1,27%	335,16	3,28	0,98%
12279				79,88	7,66	9,59%	583,18	56,05	9,61%	481,79	279,06	57,92%	332,00	26,16	7,88%
12287				80,00	0,00	0,00%	484,83	24,25	5,00%	484,58	32,66	6,74%	261,88	5,30	2,02%
12295				60,89	0,26	0,43%	432,26	1,65	0,38%	460,11	6,34	1,38%	251,63	2,43	0,97%
12296	1484,00	25,31	1,71%	61,40	0,81	1,32%	442,70	1,57	0,35%	494,58	2,43	0,49%	262,03	1,19	0,45%
12297	1257,75	59,00	4,69%	70,25	2,87	4,09%	512,25	23,04	4,50%	578,75	44,60	7,71%	283,25	14,66	5,18%
12298				77,25	1,62	2,09%	451,41	2,61	0,58%	463,38	5,59	1,21%	272,82	1,18	0,43%

Extrait 2

ANNEXE 3 :

Résultats bruts obtenus sur les filtres

Fond Gris

Laboratoire dont les Mesures ont été exclues par Avis d'Expert

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrene			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	372,19			257,61									173,61		
12212	105,60	5,90	5,59%	130,71	7,00	5,35%							77,54	6,77	8,73%
12220	8,20	0,33	4,01%	10,56	0,73	6,93%	11,31	0,43	3,83%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	8,25	0,37	4,51%
12235	125,89	1,18	0,93%	165,78	0,80	0,49%	196,58	0,94	0,48%	179,30	0,39	0,22%	76,21	1,57	2,06%
12241	116,25	4,99	4,29%	114,25	2,22	1,94%	183,75	4,92	2,68%	101,55	1,64	1,61%	68,38	1,78	2,61%
12261	167,25	1,89	1,13%	168,65	1,94	1,15%	224,95	1,67	0,74%	148,75	2,36	1,59%	113,95	1,49	1,31%
12267	144,88	0,55	0,38%	167,98	0,67	0,40%	204,73	1,13	0,55%	113,14	2,69	2,38%	87,72	0,04	0,04%
12279	194,50	22,56	11,60%	133,68	16,06	12,02%	262,63	27,09	10,31%				94,83	8,53	8,99%
12287	162,18	9,31	5,74%	199,48	6,06	3,04%	236,08	8,10	3,43%				92,18	2,05	2,22%
12295	167,70	5,04	3,01%	212,86	6,75	3,17%	225,74	5,25	2,33%	219,46	3,58	1,63%	103,55	2,33	2,25%
12296	131,03	10,61	8,10%	130,93	1,08	0,82%									
12297	116,25	4,99	4,29%	131,75	11,62	8,82%	170,75	5,50	3,22%	77,50	20,17	26,03%	89,25	5,91	6,62%
12298	167,00	2,60	1,56%	150,77	0,45	0,30%	221,39	1,99	0,90%	125,81	8,76	6,96%	91,39	0,32	0,35%

Filtre 1

Identification Laboratoire	Somme b+j+k			Dibenzo_a,h_anthracène			Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrène			Phénanthrène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	776,78			39,65			756,07			206,19			498,03		
12212	349,67	5,05	1,44%	32,40	3,42	10,55%	238,33	9,39	3,94%	140,07	9,42	6,73%	121,65	8,90	7,32%
12220	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	2,90	0,80	27,52%	6,73	1,06	15,81%	20,00	0,00	0,00%	11,15	0,58	5,17%
12235	452,08	0,91	0,20%	13,99	0,33	2,39%	289,27	3,64	1,26%	145,15	1,36	0,94%	186,91	1,92	1,03%
12241				25,00	0,00	0,00%	218,75	4,92	2,25%	156,75	4,27	2,73%	141,75	3,59	2,54%
12261				30,25	0,50	1,65%	331,00	3,95	1,19%	141,75	1,89	1,34%	195,48	1,40	0,71%
12267				21,87	1,65	7,54%	303,19	1,37	0,45%	123,81	5,45	4,40%	198,25	1,49	0,75%
12279				17,58	1,87	10,66%	347,12	33,84	9,75%	131,05	7,95	6,07%	192,06	114,93	59,84%
12287				131,48	12,81	9,74%	328,03	5,96	1,82%	176,73	15,66	8,86%	105,10	2,76	2,63%
12295				14,00	0,25	1,75%	327,40	5,85	1,79%	141,21	4,26	3,01%	175,46	1,71	0,98%
12296	402,00	3,37	0,84%	21,18	1,41	6,64%	243,53	0,71	0,29%	113,60	3,79	3,34%	180,33	5,49	3,04%
12297	337,50	29,96	8,88%	5,00	0,00	0,00%	254,00	43,62	17,17%	98,75	8,85	8,96%	41,50	5,26	12,67%
12298				303,12	5,33	1,76%	351,33	3,78	1,08%	151,60	6,25	4,13%	158,91	2,06	1,30%

Filtre 1

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrene			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	378,57			376,68									484,97		
12212	13,14	1,71	13,01%	13,68	1,69	12,36%							10,18	0,96	9,48%
12220	133,99	4,63	3,46%	141,77	4,37	3,08%	114,19	3,74	3,27%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	81,42	2,32	2,84%
12235	4,81	0,02	0,31%	9,88	0,04	0,36%	17,93	0,32	1,76%	15,73	0,47	3,00%	6,60	0,00	0,08%
12241	4,15	0,06	1,39%	6,15	0,06	0,94%	13,93	0,25	1,80%	8,25	0,17	2,10%	4,95	0,39	7,82%
12261	4,00	0,00	0,00%	8,00	0,00	0,00%	11,00	0,00	0,00%	11,00	0,00	0,00%	11,00	0,00	0,00%
12267	6,18	0,32	5,22%	8,82	0,13	1,43%	17,40	0,88	5,03%	9,69	0,08	0,86%	7,90	0,28	3,52%
12279	10,10	0,33	3,27%	9,66	0,60	6,25%	32,55	1,40	4,31%				10,86	0,44	4,02%
12287	8,88	0,66	7,38%	14,33	0,88	6,18%	22,05	2,41	10,94%				9,53	0,43	4,49%
12295	7,05	0,03	0,37%	12,76	0,15	1,17%	18,05	0,19	1,07%	18,87	0,31	1,64%	8,48	0,09	1,05%
12296	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%									
12297	5,00	0,00	0,00%	5,25	0,50	9,52%	14,25	1,26	8,83%	5,00	0,00	0,00%	5,50	0,58	10,50%
12298	7,58	0,25	3,36%	7,42	0,44	5,93%	18,06	0,46	2,52%	11,61	0,88	7,59%	7,90	0,11	1,45%

Filtre 2

Identification Laboratoire	Somme b+j+k			Dibenzo_a,h_anthracène			Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrène			Phénanthrène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	1923,75			238,17			10,00			711,79			138,47		
12212	59,50	2,98	5,01%	7,65	0,56	7,27%	61,68	3,16	5,13%	22,73	1,79	7,88%	50,14	2,63	5,25%
12220	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	38,36	3,44	8,96%	53,33	0,95	1,79%	154,10	6,93	4,49%	131,63	3,57	2,71%
12235	40,25	0,65	1,60%	3,00	0,00	0,00%	7,80	0,07	0,92%	13,17	1,65	12,51%	5,30	0,07	1,24%
12241				5,00	0,00	0,00%	4,93	0,10	1,94%	14,50	0,12	0,80%	2,45	0,13	5,27%
12261				9,00	0,00	0,00%	4,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	8,00	0,00	0,00%
12267				2,35	0,34	14,27%	8,41	0,18	2,13%	10,32	1,55	14,98%	6,59	0,35	5,35%
12279				2,60	0,22	8,65%	12,54	0,75	5,99%	19,29	1,09	5,65%	12,57	0,79	6,26%
12287				21,68	3,35	15,46%	40,00	0,00	0,00%	20,23	1,81	8,97%	10,88	1,60	14,70%
12295				1,10	0,05	4,53%	11,22	0,31	2,74%	12,73	0,24	1,92%	16,86	0,79	4,71%
12296	34,53	1,09	3,16%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,23	0,15	1,47%	39,33	0,26	0,67%
12297	19,75	1,50	7,59%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,75	0,96	16,65%	5,00	0,00	0,00%
12298				27,90	0,16	0,57%	8,48	0,23	2,68%	18,59	0,97	5,24%	6,26	0,30	4,84%

Filtre 2

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrène			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	10,00			10,00			10,00			10,00			10,00		
12212	366,51	6,25	1,71%	592,52	13,63	2,30%							553,83	23,52	4,25%
12220	306,60	4,68	1,53%	2,47	1,43	58,15%	570,45	9,50	1,67%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	433,89	8,57	1,97%
12235	305,12	1,16	0,38%	413,72	1,64	0,40%	935,84	2,20	0,23%	447,75	1,17	0,26%	458,72	2,62	0,57%
12241	234,25	4,57	1,95%	350,75	11,50	3,28%	867,00	23,76	2,74%	427,00	5,94	1,39%	411,00	8,29	2,02%
12261	383,25	3,69	0,96%	441,75	1,50	0,34%	1063,25	2,87	0,27%	583,00	7,07	1,21%	634,75	4,27	0,67%
12267	340,34	3,08	0,91%	418,93	2,79	0,67%	886,02	4,71	0,53%	427,37	3,08	0,72%	445,32	2,69	0,60%
12279	221,93	9,84	4,44%	329,91	10,01	3,03%	861,11	36,45	4,23%				389,47	15,84	4,07%
12287	488,80	43,21	8,84%	659,45	54,02	8,19%	1300,18	97,87	7,53%				647,93	46,46	7,17%
12295	388,32	1,74	0,45%	443,05	1,34	0,30%	1030,68	5,23	0,51%	520,80	12,76	2,45%	493,80	3,59	0,73%
12296	127,30	0,63	0,50%	140,63	3,69	2,63%									
12297	347,50	22,17	6,38%	423,75	22,50	5,31%	1003,75	14,36	1,43%	300,00	10,80	3,60%	500,00	7,07	1,41%
12298	378,93	2,31	0,61%	443,61	1,51	0,34%	993,79	3,39	0,34%	479,20	4,07	0,85%	526,03	2,01	0,38%

Filtre 3

Identification Laboratoire	Somme b+j+k			Dibenzo_a,h_anthracène			Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrène			Phénanthrène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	10,00			10,00			10,00			10,00			10,00		
12212	2504,21	181,57	7,25%	537,89	29,76	5,53%	65,65	2,88	4,38%	1508,87	48,88	3,24%	209,72	12,05	5,75%
12220	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	566,15	9,31	1,64%	5,00	0,00	0,00%	106,68	1,48	1,38%	123,23	2,24	1,82%
12235	1842,30	4,90	0,27%	355,99	2,93	0,82%	10,00	0,00	0,00%	1167,39	2,56	0,22%	213,58	0,16	0,07%
12241				288,25	4,19	1,45%	12,50	0,00	0,00%	1036,25	11,87	1,15%	131,75	2,87	2,18%
12261				421,50	2,89	0,68%	4,00	0,00	0,00%	1113,50	23,07	2,07%	259,50	3,79	1,46%
12267				330,13	1,25	0,38%	2,00	0,00	0,00%	1044,45	10,68	1,02%	240,63	2,10	0,87%
12279				256,63	8,63	3,36%	11,67	1,10	9,40%	901,82	40,43	4,48%	109,45	4,36	3,98%
12287				560,45	53,20	9,49%	40,00	0,00	0,00%	1624,68	207,90	12,80%	97,23	4,49	4,61%
12295				382,30	1,43	0,37%	3,31	0,18	5,50%	1218,75	8,23	0,68%	241,17	0,66	0,27%
12296	806,65	1,22	0,15%	97,45	2,53	2,60%	10,00	0,00	0,00%	292,95	2,03	0,69%	117,75	1,45	1,23%
12297	1803,75	30,92	1,71%	340,00	60,14	17,69%	5,00	0,00	0,00%	1136,25	144,42	12,71%	203,75	9,46	4,65%
12298				367,33	5,05	1,38%	1,50	0,00	0,00%	1166,23	11,17	0,96%	210,44	2,32	1,10%

Filtre 3

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrène			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	10,00			10,00			10,00			10,00			10,00		
12212	6,99	0,16	2,22%	3,79	0,21	5,46%							2,55	0,18	7,08%
12220	1,00	0,00	0,00%	1,00	0,00	0,00%	2,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	2,00	0,00	0,00%
12235	10,00	0,00	0,00%	3,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%
12241	2,50	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%
12261	4,00	0,00	0,00%	8,00	0,00	0,00%	11,00	0,00	0,00%	11,00	0,00	0,00%	11,00	0,00	0,00%
12267	2,00	0,00	0,00%	1,00	0,00	0,00%	2,00	0,00	0,00%	2,00	0,00	0,00%	2,00	0,00	0,00%
12279	0,60	0,06	9,31%	0,78	0,08	10,14%	2,93	0,26	8,85%				0,86	0,09	10,32%
12287	8,00	0,00	0,00%	2,00	0,00	0,00%	20,00	0,00	0,00%				2,00	0,00	0,00%
12295	0,21	0,00	0,00%	0,19	0,01	6,98%	0,39	0,00	0,00%	5,40	0,00	0,00%	0,18	0,00	0,00%
12296	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%									
12297	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%
12298	1,50	0,00	0,00%	1,50	0,00	0,00%	1,50	0,00	0,00%	1,50	0,00	0,00%	1,50	0,00	0,00%

Filtre 4

Identification Laboratoire	Somme b+j+k			Dibenzo_a,h_anthracène			Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrène			Phénanthrène		
	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %	Moyenne	Ecart type	CVr en %
12202	10,00			10,00			10,00			10,00			10,00		
12212	14,12	0,31	2,22%	1,00	0,00	0,00%	28,13	4,61	16,38%	5,02	0,23	4,49%	34,74	1,59	4,58%
12220	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	20,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%
12235	10,00	0,00	0,00%	3,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	50,00	0,00	0,00%
12241				5,00	0,00	0,00%	2,50	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	2,50	0,00	0,00%
12261				9,00	0,00	0,00%	4,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	8,00	0,00	0,00%
12267	2,00	0,00	0,00%	2,00	0,00	0,00%	2,00	0,00	0,00%	2,00	0,00	0,00%	2,00	0,00	0,00%
12279				0,47	0,03	6,99%	1,74	0,16	9,46%	1,96	0,22	11,19%	4,25	0,23	5,46%
12287				20,00	0,00	0,00%	40,00	0,00	0,00%	8,00	0,00	0,00%	8,00	0,00	0,00%
12295				2,01	0,00	0,00%	2,64	0,00	0,00%	0,84	0,00	0,00%	11,11	0,07	0,59%
12296	20,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,00	0,00	0,00%	10,50	0,68	6,46%
12297	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%	5,00	0,00	0,00%
12298	1,50	0,00	0,00%	1,50	0,00	0,00%	1,50	0,00	0,00%	1,50	0,00	0,00%	1,50	0,00	0,00%

Filtre 4