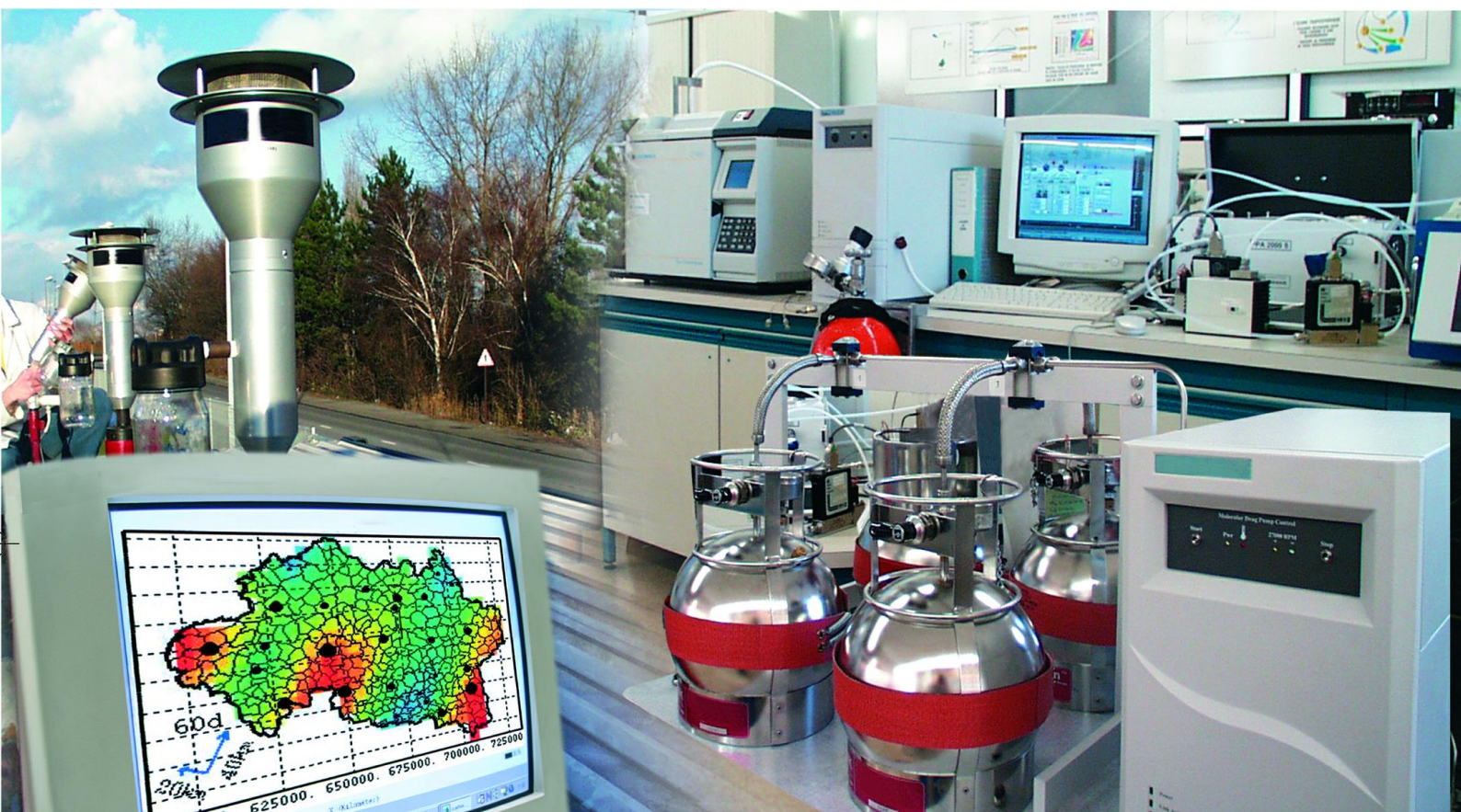




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



**Essai de comparaison interlaboratoires sur les  
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)**

**Rapport final**

Décembre 2009

Programme 2008  
Convention LNE: 0001189

Eva LEOZ-GARZIANDIA  
Beatrice LALERE

 **LNE**  
Le progrès, une passion à partager

**INERIS**





## 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'Ecole 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. Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'Energie et du Climat du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France, coordonné au plan technique par l'ADEME, en apportant un appui scientifique et technique 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.**





# Essai de comparaison interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

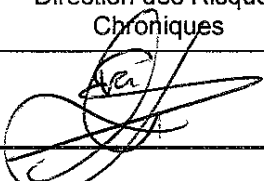
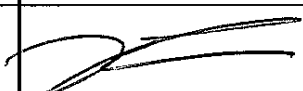

## Surveillance des HAP

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

Décembre 2009

**N. GUILLAUMET, B. BROUARD, E. LEOZ-GARZIANDIA**

Ce document comporte 80 pages (hors couverture et annexes).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	E. LEOZ-GARZIANDIA	N. ALSAC	M. RAMEL
<b>Qualité</b>	Responsable de l'unité Chimie, Métrologie, Essais  Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle Caractérisation de l'environnement  Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS  Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			





## **LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE ET D'ESSAIS**

**Essai de comparaison interlaboratoires sur les  
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)**

**Convention : 0001189**

**Maryline PEIGNAUX  
Julie CABILLIC  
Béatrice LALERE  
Tatiana MACE**

**Décembre 2009**





# TABLE DES MATIÈRES

<b>1. RESUME.....</b>	<b>3</b>
<b>2. INTRODUCTION.....</b>	<b>5</b>
<b>3. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI ET PRESENTATION DU TRAITEMENT STATISTIQUE .....</b>	<b>7</b>
3.1 Organisation de l'essai .....	7
3.2 Laboratoires participants .....	8
3.3 Choix des HAP .....	8
3.4 Préparation des matériaux d'essai .....	9
3.5 Choix des concentrations .....	9
3.6 Exploitation statistique des résultats.....	10
<b>4. CARACTERISATION DES MATERIAUX DE L'ESSAI INTER-LABORATOIRE .....</b>	<b>13</b>
4.1 Préparation et certification des matériaux de référence du LNE .....	13
4.1.1 Fabrication des solutions étalons.....	13
4.1.2 Certification des solutions étalons.....	14
4.2 Détermination de l'homogénéité et suivi de la stabilité des matériaux liquides INERIS .....	15
4.2.1 Homogénéité .....	15
4.2.2 Stabilité .....	16
4.3 Détermination de l'homogénéité des matériaux d'essai solides .....	17
<b>5. RESULTATS DE L'ESSAI INTERLABORATOIRES.....</b>	<b>19</b>
5.1 Choix des méthodes analytiques.....	19
5.1.1 Méthodes analytiques normalisées.....	19
5.1.2 Méthodes mises en œuvre par les participants .....	21
5.1.3 Niveaux des concentrations couramment analysées par les laboratoires .....	22
5.2 Résultats obtenus avec les MRC .....	23
5.2.1 Résultats bruts (Moyennes et écarts-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population) .....	23
5.2.1.1 Comparaison des résultats bruts vis-à-vis de la valeur certifiée .....	25
5.2.2 Moyennes générales et écarts-types de l'essai .....	27
5.2.3 Evaluation des résultats des laboratoires par les Z-scores.....	32

5.3	Résultats obtenus pour les extraits.....	40
5.3.1	Résultats bruts (Moyennes et écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population) .....	40
5.3.2	Moyennes générales et écarts-types de l'essai .....	41
5.3.3	Evaluation des résultats des laboratoires par les Z-scores.....	44
5.4	Résultats des filtres .....	49
5.4.1	Résultats bruts (Moyennes et écarts-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population) .....	49
5.4.2	Moyennes générales et écarts-types de l'essai .....	50
5.4.3	Evaluation des résultats des laboratoires par les Z-scores.....	55
<b>6.</b>	<b>DISCUSSION SUR LES RESULTATS OBTENUS .....</b>	<b>65</b>
6.1	Discussion des résultats.....	65
6.1.1	Solutions étalons (MRC) .....	67
6.1.2	Extraits .....	68
6.1.3	Filtres .....	69
6.2	Le Benzo[a]Pyrène.....	69
6.2.1	Résultats de l'essai interlaboratoires de 2008 .....	70
6.2.2	Comparaison des résultats par rapport aux essais interlaboratoires précédents .....	72
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONS GENERALES - RECOMMANDATIONS.....</b>	<b>77</b>
<b>8.</b>	<b>LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>80</b>

## 1. RESUME

Dans le cadre de l'assistance aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), un essai de comparaison interlaboratoires analytique a été organisé par l'INERIS en collaboration avec le LNE en avril 2008. 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.

L'objectif de cet essai était d'une part, d'estimer l'incertitude élargie pour l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant afin de savoir comment les différents laboratoires se situent par rapport aux exigences de la directive et d'autre part, de fournir aux AASQA des éléments comparatifs vis-à-vis des résultats obtenus lors des essais interlaboratoires précédents.

De plus, la norme NF EN 15549<sup>1</sup> n'ayant pas été publiée avant la réalisation de cet exercice, les laboratoires ont mis en œuvre leurs propres méthodes analytiques 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 :

- Quatre matériaux de référence certifiés (MRC) préparés par le LNE, constitués de quatre solutions étalons notées : Etalon 1, Etalon 2, Etalon 3 et Etalon 4, présentant des concentrations différentes ;
- Deux matériaux liquides (dans du dichlorométhane) préparés par l'INERIS à partir d'un prélèvement réel sur membrane en quartz, à analyser sans autre traitement, notés : Extrait 1 et Extrait 2 ;
- Quatre matériaux solides (morceaux de filtre) contenus dans des boîtes de Pétri préparés par l'INERIS 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 60 m<sup>3</sup>/h. Chaque filtre était découpé avec un emporte-pièce en 12 morceaux de 47 mm de diamètre. Quatre filtres notés Filtre 1, Filtre 2, Filtre 3 et Filtre 4 ont ainsi été envoyés aux laboratoires.

L'utilisation de matériaux liquides (dont les MRC) permet de tester la chaîne analytique de chaque laboratoire, alors que l'utilisation de matériaux solides permet de tester l'ensemble de la chaîne analytique (extraction, concentration, purification si nécessaire et analyse) de chaque laboratoire.

Cet exercice comprenait pour la première fois, des matrices de concentrations très différentes afin de prendre en compte les gammes de travail habituelles des laboratoires travaillant aussi bien sur des filtres issus des prélèvements haut débit que bas débit.

En 2008 également, l'analyse robuste des résultats selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5 a été mise en œuvre pour la première fois. Ce traitement statistique est préconisé par la norme NF ISO 13528 pour le traitement des résultats des essais de comparaison interlaboratoires.

---

<sup>1</sup> 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.

Les principaux enseignements de cet essai interlaboratoires sont les suivants :

- Le choix de distribuer aux participants à cet essai des matrices de concentrations représentatives des prélèvements haut et bas débit, bien que très pertinent et plus équitable, pose cependant des problèmes lors de la préparation des matrices à analyser, ainsi que sur l'interprétation des résultats.

Ainsi, il est important d'attirer l'attention des AASQA sur l'examen des résultats issus des essais interlaboratoires. En effet, les résultats obtenus doivent être regardés de façon spécifique en tenant compte des niveaux de concentrations habituellement rencontrés et non uniquement de façon globale.

- L'analyse robuste des résultats selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5 sera désormais mise en œuvre sur les prochains essais interlaboratoires organisés par le LCSQA pour les HAP.

Il a cependant été constaté qu'en général lors de cet essai, toutes matrices confondues, les écarts-types de reproductibilité ( $S_R$ ) obtenus en réalisant les « analyses robustes » selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5, sont plus élevés et conduisent à estimer une incertitude élargie plus importante que celle obtenue avec le traitement statistique selon la norme NF ISO 5725-2. De ce fait dans les années à venir une attention toute particulière sera portée à l'interprétation des résultats afin de garantir le suivi historique ainsi que l'évolution des laboratoires.

Cependant, par rapport aux années précédentes, une nette augmentation des coefficients de reproductibilité inter laboratoires ( $CV_R$ ) pour les étalons, ainsi que des résultats très médiocres et inexplicables pour les extraits ont également été observés.

- Les résultats obtenus pour les filtres sont encourageants et respectent pour la plupart d'entre eux les exigences en termes d'incertitudes. Il est donc à signaler une bonne maîtrise des laboratoires sur l'analyse des matrices mettant en œuvre toute la chaîne analytique (extraction, évaporation et analyse) même à de faibles concentrations. De plus, ces résultats satisfaisants ont été obtenus par tous les laboratoires travaillant aussi bien sur des filtres issus des prélèvements haut et bas débit.
- Une nette amélioration des limites de détection ainsi que des résultats autour des concentrations équivalentes à un prélèvement bas débit est à signaler. Cependant, les résultats obtenus sont moins bons pour des concentrations inférieures au seuil d'évaluation inférieur ( $0,4 \text{ ng/m}^3$ ).
- D'une façon générale, les résultats obtenus cette année sont positifs mais des efforts d'optimisation et de validation des méthodes analytiques (changement de solvant, évaporation, identification et quantification des composés...) doivent encore être réalisés par les laboratoires afin de parvenir à des meilleurs résultats sur des matrices telles que les étalons et les extraits, lesquelles devraient normalement donner lieu à des meilleurs résultats que sur des filtres.

## **2. INTRODUCTION**

Afin de répondre à la directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004, concernant les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les métaux, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) travaillent avec des laboratoires internes et/ou externes pour la réalisation des analyses chimiques.

Depuis 2001 le LCSQA organise des essais interlaboratoires pour les 6 HAP concernés par la directive ainsi que d'autres HAP classiques pouvant faire l'objet d'analyses par les laboratoires prestataires des AASQA, avec comme objectif :

- d'assurer la comparabilité des données au niveau national, notamment au vu des obligations réglementaires,
- d'étudier la faisabilité analytique vis-à-vis de la valeur cible définie dans la directive (1 ng/m<sup>3</sup> en valeur annuelle sur les particules PM10), ainsi que du domaine d'application de la norme NF EN 15549 (entre 0,04 et 20 ng/m<sup>3</sup> pour le B[a]P), dans le respect des objectifs de qualité de la directive (incertitude inférieure à 50% pour le B[a]P et les autres HAP) ;
- de permettre aux laboratoires ayant déjà participé à des exercices précédents de comparer leurs résultats et de constater l'évolution de leur savoir-faire sur l'analyse des HAP sélectionnés ;
- d'élargir, le cas échéant, le nombre de laboratoires pouvant être mandatés par les AASQA, par la participation aux essais de nouveaux laboratoires à la demande des AASQA.

Les essais interlaboratoires réalisés précédemment avaient permis de mettre en évidence quelques difficultés analytiques liées essentiellement aux limites de détection des techniques analytiques employées, mais aussi d'identifier les informations que les AASQA devaient fournir à leur laboratoire afin d'adapter la méthode analytique à l'analyse de leurs échantillons (type de préleveur haut ou bas débit, période de prélèvement...).

En 2008, l'exercice interlaboratoires organisé par le LCSQA a consisté en l'envoi aux laboratoires participants de trois matrices différentes :

- solutions étalons (préparées par le LNE) ;
- extraits de filtres (prélevés et extraits par l'INERIS) ;
- filtres (prélevés par l'INERIS).

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 limites à respecter par rapport aux préconisations de la directive et de la norme NF EN 15549.

Le présent rapport complète et remplace le rapport intermédiaire (LCSQA. Essais d'intercomparaison analytique sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Rapport partiel. Janvier 2009) adressé aux laboratoires en mars 2009 lequel présentait exclusivement les résultats obtenus pour le Benzo[a]pyrène. Ce rapport présente dans le chapitre 3, l'organisation de l'essai et les traitements statistiques mis en application. Le chapitre 4 détaille la préparation des matériaux soumis à l'essai interlaboratoires, et les chapitres 5 et 6 détaillent et discutent les résultats obtenus pour chaque HAP. Enfin en chapitre 7, les principaux enseignements, en termes de comparabilité des résultats et d'aptitude des laboratoires sont synthétisés.

### **3. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI ET PRESENTATION DU TRAITEMENT STATISTIQUE**

#### **3.1 ORGANISATION DE L'ESSAI**

L'essai de comparaison interlaboratoires s'est déroulé de la façon suivante:

➤ **Janvier – mars 2008 :**

Préparation des matériaux de référence certifiés par le LNE et suivi de la stabilité des concentrations dans le temps.

Réalisation des prélèvements sur filtre par l'INERIS pour la préparation des matrices « filtre » de l'essai interlaboratoires.

En parallèle, des essais préliminaires ont été réalisés à l'INERIS sur la pertinence des concentrations analysées sur des morceaux de filtre issus d'un prélèvement réalisé avec un préleveur grand volume Andersen (débit 60m<sup>3</sup>/h). Des tests d'homogénéité ont été pratiqués sur 12 morceaux découpés à partir de deux filtres différents.

➤ **Février 2008 :**

Envoi d'un message électronique aux AASQA pour les informer de l'organisation par le LCSQA du quatrième essai interlaboratoires pour les HAP (cf. annexe 1). Un bulletin de pré-inscription à l'essai, à transmettre aux laboratoires prestataires ou à d'autres laboratoires du choix des AASQA, était joint au courrier.

De plus, des renseignements concernant le type d'appareil utilisé (haut ou bas débit), le volume d'air prélevé, ainsi que le nombre des filtres analysés (regroupement des filtres) étaient également demandés aux AASQA.

➤ **Mars 2008 :**

Envoi par courrier électronique aux laboratoires ayant renvoyé le bulletin de pré-inscription à l'INERIS, d'un document décrivant le contexte et le déroulement de l'essai (cf. annexe 2), d'un formulaire de consignes spécifiques à cet essai (cf. annexe 3), ainsi que du formulaire d'inscription à l'essai de comparaison interlaboratoires HAP 2008.

➤ **Avril 2008 :**

Réception des bulletins d'inscription des laboratoires intéressés par l'essai interlaboratoire HAP 2008.

Envoi d'un courrier à chaque laboratoire participant, confirmant leur participation à l'essai interlaboratoire et intégrant le numéro d'identification confidentiel, ainsi que le mot de passe nécessaire à la saisie en ligne des résultats sur le site internet [www.ineris.fr/eil](http://www.ineris.fr/eil)

➤ **15 avril 2008 :**

Expédition des matériaux d'essai accompagnés d'un accusé de réception et du formulaire de consignes.

Phase d'analyse et de saisie en ligne des résultats par les participants.

Suivi de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essai.

➤ **13 Mai 2008 :**

Fermeture du site internet [www.ineris.fr/eil](http://www.ineris.fr/eil) pour la saisie en ligne.

Vérification des données et préparation des fichiers des données pour le traitement statistique.

➤ **24 Juin 2008**

Intégration dans la base de données des résultats des deux laboratoires ayant informé l'organisateur de l'essai des problèmes techniques durant la phase d'analyse.

➤ **Septembre - décembre 2008 :**

Phase d'analyse statistique des résultats.

➤ **Mars 2009 :**

Diffusion d'un rapport partiel à destination des laboratoires et des AASQA.

➤ **Décembre 2009 :**

Rédaction du rapport final.

### 3.2 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Suite à la sollicitation des AASQA, quatorze laboratoires se sont inscrits à l'essai interlaboratoires. La liste est donnée en annexe 4. Afin de préserver leur anonymat, un code confidentiel leur a été attribué et envoyé par courrier le 9 avril 2008.

### 3.3 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. A été ajouté à cette liste le phénanthrène afin de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus en 2004 et en 2006 (cf. Tableau 1).

Phénanthrène (Phe)	Benzo[j]fluoranthène (B[j]F)*
Benzo[a]anthracène (B[a]A)*	Benzo[k]fluoranthène (B[k]F)*
Benzo[a]pyrène (B[a]P)*	Dibenzo[a,h]anthracène (DB(a,h)A)*
Benzo[b]fluoranthène (B[b]F)*	Indeno[1,2,3,c-d]pyrène (IP)

*Tableau 1. Liste des HAP à analyser (\* HAP cités dans la directive)*



### 3.4 PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAI

Trois différents types de matériaux d'essai préparés par le LNE et l'INERIS ont été expédiés le 15 avril 2008 par transport express dans une enceinte réfrigérée.

Ces matériaux d'essai sont les suivants :

- Quatre matériaux de référence certifiés par le LNE, constitués de quatre solutions étalons notées : Etalon 1, Etalon 2, Etalon 3 et Etalon 4, présentant des concentrations différentes ;
- Deux matériaux liquides (dans du dichlorométhane) préparés par l'INERIS à partir d'un prélèvement réel sur membrane en quartz, à analyser sans autre traitement, notés : Extrait 1 et Extrait 2 ;
- Quatre matériaux solides (morceaux de filtre) contenus dans des boîtes de Pétri préparés par l'INERIS 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 60 m<sup>3</sup>/h. Chaque filtre était découpé avec un emporte-pièce en 12 morceaux de 47 mm de diamètre. Quatre filtres notés Filtre 1, Filtre 2, Filtre 3 et Filtre 4 ont ainsi été envoyés aux laboratoires.

L'utilisation de matériaux liquides permet de tester la chaîne analytique de chaque laboratoire, alors que l'utilisation de matériaux solides permet de tester l'ensemble de la chaîne analytique (extraction, concentration, purification si nécessaire et analyse) de chaque laboratoire.

### 3.5 CHOIX DES CONCENTRATIONS

Les matériaux d'essai ont été préparés en tenant compte des résultats de l'enquête réalisée auprès des AASQA concernant le type d'appareil utilisé pour la mesure des HAP (70% des AASQA interrogés utilisent des DA80 (haut débit) et 30 % des partisols (bas débit)).

Les concentrations ambiantes des HAP dans chaque matériau d'essai ont de ce fait, été calculées sur la base d'un prélèvement de 24 heures (durée imposée par la directive 2004/107/CE), effectué avec un DA-80 (30 m<sup>3</sup>/h) et avec un partisol (1 m<sup>3</sup>/h). Le volume d'air ainsi prélevé est de 720 m<sup>3</sup> avec le DA80 et de 24 m<sup>3</sup> avec le partisol.

Dans le Tableau 2 sont présentées les concentrations ambiantes estimées pour le B[a]P (composé réglementé) dans chaque matériau d'essai envoyé.

Matériaux d'essai	Partisol (ng/m3)	DA80 (ng/m3)	Commentaires concernant les valeurs en gras
Etalon 1	25,75	<b>0,85</b>	Valeur proche de la valeur cible (1 ng/m <sup>3</sup> ) pour un prélèvement haut débit
Etalon 2	<b>0,85</b>	0,03	Valeur proche de la valeur cible (1 ng/m <sup>3</sup> ) pour un prélèvement bas débit
Etalon 3	0,4	<b>0,012</b>	Valeur proche de la limite de détection définie dans le rapport de recommandations du LCSQA pour un prélèvement haut débit
Etalon 4	<b>0,01</b>	0,0003	Valeur proche de la limite de détection définie dans le rapport de recommandations du LCSQA pour un prélèvement bas débit
Extrait 1	<b>0,4</b>	0,01	Valeur du seuil d'évaluation minimal défini par la directive pour un prélèvement bas débit
Extrait 2	3,72	<b>0,12</b>	Concentration typique « basse » (période estivale) pour un prélèvement haut débit
Filtre 1	<b>0,4</b>	0,01	Valeur du seuil d'évaluation minimal défini par la directive pour un prélèvement bas débit
Filtre 2	<b>4,3</b>	0,15	Concentration typique « haute » (période hivernale) pour un prélèvement bas débit
Filtre 3	<b>5,63</b>	0,2	Concentration typique « haute » (période hivernale) pour un prélèvement bas débit
Filtre 4	<b>0,5</b>	0,02	Valeur proche du seuil d'évaluation minimal défini par la directive pour un prélèvement bas débit

Tableau 2. Concentrations ambiantes estimées pour le B[a]P correspondantes à chaque matériau d'essai pour un prélèvement sur appareil haut et bas débit

### 3.6 EXPLOITATION STATISTIQUE DES RESULTATS

Afin de mieux comprendre les traitements statistiques mis en œuvre lors de cet exercice interlaboratoires quelques précisions s'imposent :

Le référentiel du COFRAC pour les organisateurs des essais interlaboratoires (OCIL) ayant pour objectif des essais d'aptitude (c'est-à-dire d'évaluation de la performance de laboratoires à réaliser des essais) est le **LAB-CIL REF 02 (v2007)** : « *Organisateurs de comparaisons interlaboratoires, exigences pour l'accréditation* ». Ce référentiel du COFRAC définit les exigences techniques et organisationnelles qui doivent être appliquées par l'organisateur des essais interlaboratoires.

Ce référentiel s'appuie sur le **Guide ISO 43-1 (1997)** : « *Essais d'aptitude des laboratoires par intercomparaison — Partie 1: Développement et mise en œuvre de programmes d'essais d'aptitude* », lequel décrit différents types de programmes d'essais d'aptitude et donne des indications sur l'organisation et la conception de programmes d'essais d'aptitude.

Celui-ci sera bientôt remplacé par l'application de la norme **ISO 17043** : « *Évaluation de la conformité — Exigences générales concernant les essais d'aptitude* », et de ce fait, le **LAB-CIL REF 02** sera revu.

**La norme ISO 13528 (décembre 2005)** : « *Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires* », complète l'ISO/CEI Guide 43, en apportant des éléments complémentaires au Guide sur l'utilisation de méthodes statistiques dans les essais d'aptitude.

Cinq façons de déterminer la valeur assignée  $X$  sont décrites dans cette norme. Elle recommande cependant l'utilisation de méthodes statistiques robustes (NF ISO 5725-5) lorsque l'on considère que ce sont les méthodes les plus appropriées. Sinon, des procédures impliquant la détection et la suppression de valeurs aberrantes (NF ISO 5725-2) peuvent être utilisées dans la mesure où elles sont fondées sur une base statistique éprouvée et où la méthode utilisée est indiquée.

Les méthodes statistiques préconisées par cette norme sont plus amplement décrites dans les normes suivantes :

NF ISO 5725-2 (décembre 1994) – Application à la statistique – Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure- Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.

NF ISO 5725-5 (octobre 1998) – Application de la statistique : Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure Partie 5 : Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée (analyses robustes).

Dans un souci d'harmonisation interne, l'INERIS a fait le choix fin 2008, pour ses démarches de demandes d'accréditation OCIL dont le domaine des analyses chimiques, d'utiliser dorénavant les méthodes statistiques robustes pour l'exploitation des résultats issus des essais interlaboratoires.

Cependant, ce n'est pas ce traitement statistique qui était utilisé dans les essais interlaboratoires organisés par le LCSQA pour les HAP jusqu'en 2008. En effet, le traitement statistique des résultats était effectué uniquement selon la norme NF ISO 5725-2. Ainsi, les valeurs assignées et les variances de reproductibilité et de répétabilité attribués à l'essai étaient calculées à partir des données passant les tests de recherche de résultats aberrants par les experts (**Droite de Henry**), et par traitement statistique (**Test de Cochran, Test de Grubbs**). Ensuite, les **Scores-Z** étaient également fournis pour chaque matrice et chaque laboratoire participant.

Les tests de Cochran et de Grubbs sont appliqués aux résultats des laboratoires examinés et non écartés après l'avis d'expert, et permettent d'écarter lors de l'établissement des valeurs assignées, les résultats des participants qui sont significativement différents de ceux de l'ensemble de la population, avant les calculs de moyennes, variances, biais....

Dans le cas de l'analyse robuste, le calcul des variances est effectué à partir de la totalité des données, sans exclure au préalable les valeurs aberrantes. En effet, ce sont les itérations de la méthode de calcul qui vont donner un moindre poids aux résultats extrêmes dans le calcul des valeurs de référence (moyenne, variance). Les valeurs jugées aberrantes par les tests ne sont donc pas écartées.

Lors de l'interprétation des résultats de cet essai, les résultats obtenus par les deux approches seront discutés.

Un descriptif plus détaillé des traitements statistiques réalisés est présenté en annexe 5.

## **4. CARACTERISATION DES MATERIAUX DE L'ESSAI INTER-LABORATOIRE**

L'organisateur doit démontrer, lorsque cela est possible, que le matériau soumis à l'essai est suffisamment stable et homogène avant sa distribution.

Le LNE a préparé et certifié quatre solutions de référence de HAP dans le toluène.

Le suivi de la stabilité des extraits a été réalisé par l'INERIS au moment de l'analyse par les laboratoires compte tenu de la stabilité restreinte de certains composés choisis.

En ce qui concerne les matériaux d'essai solides « filtres réels », des tests d'homogénéité avaient déjà été effectués en 2006, mais des nouveaux tests ont été effectués dans les semaines précédant l'envoi des échantillons.

### **4.1 PREPARATION ET CERTIFICATION DES MATERIAUX DE REFERENCE DU LNE**

Des matériaux de référence certifiés (MRC) (solutions de référence de HAP dans le toluène) ont été fournis aux laboratoires participant à l'essai inter laboratoires dans le but de vérifier la capacité d'analyse des laboratoires.

En 2006 (rapport LCSQA 2006 « Essai d'intercomparaison analytique sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) »), il avait été démontré que ces MRC étaient stables et homogènes.

#### **4.1.1 FABRICATION DES SOLUTIONS ETALONS**

Quatre solutions dont les concentrations ont été déterminées à partir des seuils réglementaires, des débits de prélèvement et des concentrations observées sur des échantillons réels ont été préparées.

Dans un premier temps, pour chaque composé, des solutions mères ont été obtenues en réalisant une triple pesée des produits purs (environ 5 mg) mis en solution dans environ 30 ml de toluène dont la masse a été mesurée.

Une solution étalon 1 dans le toluène a été ensuite préparée par dilution gravimétrique des solutions mères ci-dessus.

Puis, les solutions étalons 2, 3 et 4 dans le toluène ont été obtenues par dilution gravimétrique de la solution étalon 1 :

- Sol 2 : dilution par 30 de la solution étalon 1
- Sol 3 : dilution par 72 de la solution étalon 1
- Sol 4 : dilution par 2400 de la solution étalon 1

Ces solutions ont été réparties dans différents flacons numérotés, identifiés et contenant chacun environ 1,2 ml.

#### 4.1.2 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, 3 et 4 sont très faibles et donc non quantifiables en GC/MS aux 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.

Une fois préparées, les solutions étalons ont été ensuite réparties dans des flacons destinés aux participants de l'essai d'interlaboratoire.

Le Tableau 3 résume les concentrations des solutions étalons envoyées aux participants.

		Phe	B[a]A	Somme des composés B[b]F B[j]F B[k]F	B[a]P	IP	DB[a,h]A
Sol. 1	Concentration ( $\mu\text{g}$ de composé/ml de toluène)	3,086	0,610	2,37	0,618	1,242	0,369
	Incertitude $U(k=2)$ ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0,066	0,030	0,11	0,030	0,030	0,048
Sol. 2	Concentration ( $\mu\text{g}$ de composé/ml de toluène)	0,1026	0,0203	0,0788	0,0205	0,0413	0,0123
	Incertitude $U(k=2)$ ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0,0022	0,0010	0,0036	0,0010	0,0010	0,0016
Sol. 3	Concentration ( $\mu\text{g}$ de composé/ml de toluène)	0,04358	0,00862	0,0335	0,00873	0,01754	0,00522
	Incertitude $U(k=2)$ ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0,00094	0,00042	0,0015	0,00042	0,00043	0,00067
Sol. 4	Concentration ( $\mu\text{g}$ de composé/ml de toluène)	0,001162	0,000230	0,000892	0,000233	0,000468	0,000139
	Incertitude $U(k=2)$ ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0,000038	0,000013	0,000047	0,000012	0,000016	0,000018

Tableau 3. Concentrations des solutions étalons préparées pour l'essai d'interlaboratoire de 2008

Les incertitudes ont été évaluées à partir de l'incertitude d'analyse ainsi que de la reproductibilité inter flacons qui tient compte des incertitudes liées à l'homogénéité.

Au vu des résultats sur l'évolution des concentrations au cours du temps, l'incertitude liée à la stabilité est négligeable.

## **4.2 DETERMINATION DE L'HOMOGENEITE ET SUIVI DE LA STABILITE DES MATERIAUX LIQUIDES INERIS**

Les extraits (Extrait1 et Extrait2) de l'INERIS ont subi les mêmes tests que ceux effectués lors de l'essai de 2006.

### **4.2.1 HOMOGENEITE**

Pour chaque matériau d'essai préparé, 2 échantillons sont prélevés aléatoirement puis conservés par l'INERIS de manière à établir l'homogénéité des matériaux, en s'appuyant sur les prescriptions de la norme NF ISO 13528. Chaque échantillon est conservé au froid à  $4 \pm 3$  °C et à l'abri de la lumière, dans des flacons qui ne sont ouverts qu'au moment de leur analyse.

Les déterminations sont doublées sur chacun des échantillons, ce qui correspond à un total de 4 mesures pour chaque matériau.

L'homogénéité des matériaux d'essais a été contrôlée afin que la variance inter-échantillon ne biaise pas l'interprétation des résultats :

- Dans un premier temps en réalisant un test de Fisher sur la variance inter-échantillons, notée  $S_s$ , du lot de fabrication de chaque matériau d'essai. Ce test permet de comparer la variance de répétabilité analytique, notée  $S_r$ , à la variance globale du lot, notée  $S_x$  : si le rapport des deux variances est inférieur à une valeur de contrôle extraite d'une table de Snedecor, alors la variance du lot n'est pas significativement différente de la variance analytique. La variance inter-échantillons est donc négligeable. Dans le cas contraire, le lot n'est pas pour autant impropre à l'usage : il convient de vérifier que la variance inter-échantillons n'est pas la composante principale de la variance des résultats de l'essai.
- Dans un deuxième temps en appliquant les prescriptions du § B2 de la norme NF ISO 13528, qui consistent à comparer la variance inter-échantillons  $S_s$  à la variance globale des résultats de l'essai, notée  $\sigma$  : une contribution inférieure à 30% de la variance inter-échantillons à la variance globale de la population est admise.

$$S_s / \sigma < 0,3$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.

Composés	Extrait 1	Extrait 2
Phénanthrène	F test : non OK $S_x/\sigma = 0,093$	F test : OK
Benzo[a]Anthracène	F test : non OK $S_x/\sigma = 0,011$	F test : OK
Benzo[b]Fluoranthène	F test : OK	F test : OK
Benzo[j]Fluoranthène	F test : OK	F test : OK
Benzo[k]Fluoranthène	F test : OK	F test : OK
Benzo[a]Pyrène	F test : OK	F test : OK
Dibenzo[a,h]Anthracène	F test : non OK $S_x/\sigma = 0,010$	F test : OK
Indéno[1,2,3]Pyrène	F test : OK	F test : OK

Tableau 4. Résultats des tests d'homogénéité sur les matériaux d'essai liquides INERIS

Lorsque que l'une ou l'autre de ces conditions est satisfaisante, le matériau d'essai est jugé homogène pour la substance analysée.

**Au regard des résultats des déterminations analytiques ci-dessus, les matériaux d'essai liquides notés Extrait 1 et Extrait 2 présentent une homogénéité (dispersion d'échantillonnage) satisfaisante pour l'ensemble des substances HAP.**

#### 4.2.2 STABILITE

L'organisateur de l'essai interlaboratoires évalue la stabilité du matériau d'essai sur une période d'une semaine après réception du matériau d'essai chez les participants de la façon suivante :

Pour chaque lot de matériaux d'essai, un échantillon est prélevé aléatoirement, de manière à établir la stabilité des matériaux au moment de leur distribution (au temps  $t=0$ ) et une semaine après réception du matériau d'essai chez les participants (au temps  $t= 7$  jours). Les déterminations sont doublées sur chacun des échantillons.

Les résultats montrent :

- pour l'extrait 1 : variation comprise entre 1% et -12%, avec la valeur maximale observée pour les D[ah]A et le B[j]F ;
- pour l'extrait 2 : variation comprise entre -6% et 4%.



Les variations observées sont dues essentiellement à l'incertitude de la méthode analytique, laquelle a récemment été évaluée par le GT incertitudes par la méthode GUM à 37 % (incertitude élargie  $U(k=2)$ ) sur une masse de 900 ng de B[a]P équivalente à une concentration dans l'air de 1,36 m<sup>3</sup>/h mesurée avec un appareil de prélèvement haut débit<sup>2</sup>.

**Compte tenu des résultats obtenus, les matériaux d'essai liquides de l'INERIS sont jugés stables sur la semaine.**

Pour cet essai interlaboratoires, tous les laboratoires ont reçu les matériaux d'essai le 15 avril 2008, et les analyses ont été effectuées rapidement.

#### 4.3 DETERMINATION DE L'HOMOGENEITE DES MATERIAUX D'ESSAI SOLIDES

Des tests avaient déjà été réalisés en 2006 sur 6 filtres prélevés avec un préleveur grand volume ANDERSEN sur le site de l'INERIS. L'objectif était de déterminer la faisabilité de l'utilisation des morceaux d'un même filtre pour la réalisation des essais interlaboratoires, par l'étude de l'homogénéité des différents morceaux du filtre.

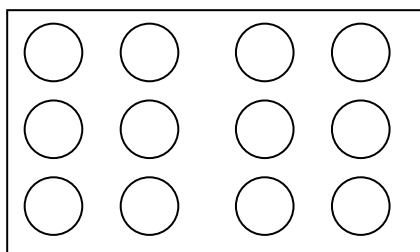
Chaque filtre (20,3 x 25,4 cm) avait été découpé en 12 morceaux de 47 mm de diamètre et analysés séparément.

Les écarts-types obtenus pour le B[a]P, seul HAP réglementé, étaient de l'ordre de 4 à 6 %, lors de l'utilisation du dichlorométhane comme solvant d'extraction. Ces résultats étaient en accord avec les résultats obtenus par le groupe CEN TC/264 GT/21. Les écarts-types des autres HAP concernés par la directive, étaient de l'ordre de 10%, alors que pour le composé le plus léger, le Phe, les écarts étaient de l'ordre de 17%.

L'effet d'inhomogénéité des différents filtres n'étant pas sensiblement différent surtout pour les HAP les plus lourds dont le B[a]P, le découpage des filtres avait été jugé satisfaisant pour la réalisation de l'essai interlaboratoires.

Cette année le test d'homogénéité a été réalisé sur deux filtres prélevés avec le même appareil haut débit ANDERSEN durant 24 heures avec un débit de 60 m<sup>3</sup>/h.

Les filtres ont été découpés selon le schéma suivant :



*Figure 1. Exemple de découpage des filtres de l'appareil ANDERSEN*

<sup>2</sup> Rapport LCSQA 2010 : GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION POUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE DES CONCENTRATIONS EN POLLUANTS DANS L'AIR AMBIANT. Partie 7 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM10

Les résultats obtenus en 2008 sur deux filtres issus des prélèvements effectués avec un appareil ANDERSEN, confirment ceux obtenus précédemment avec des écarts-types compris entre 3 et 17 %. Les valeurs les plus importantes ont été obtenues pour les composés les plus légers.

**Au vu de ces résultats, le découpage des filtres a été jugé satisfaisant.**

Ce même préleveur a été utilisé par la suite pour réaliser les prélèvements destinés aux participants de l'essai interlaboratoires. Un préleveur ANDERSEN a été installé sur le site de l'INERIS, dans une zone où le trafic de véhicules est le plus important.

## **5. RESULTATS DE L'ESSAI INTERLABORATOIRES**

Des 14 laboratoires inscrits à l'essai interlaboratoires, 13 ont donné des résultats. Un des laboratoires n'a pas pu participer suite à des problèmes techniques. Il s'agit du laboratoire 4, de ce fait aucun résultat n'est présent pour ce laboratoire dans les différents graphiques.

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 elle est écartée par la suite via l'avis d'expert avant la réalisation des tests statistiques, afin de ne pas biaiser le résultat final.

### **5.1 CHOIX DES METHODES ANALYTIQUES**

Afin de mieux interpréter les résultats ce chapitre présente d'une part, les méthodes normalisées applicables au jour de l'essai, ainsi que les techniques mises en œuvre par les participants et d'autre part, les niveaux des concentrations auxquelles les laboratoires sont couramment confrontés de part l'utilisation des AASQA des appareils haut ou bas débit.

#### **5.1.1 METHODES ANALYTIQUES NORMALISEES**

Pour la réalisation de cet essai interlaboratoires, il n'a pas été demandé d'appliquer une méthode de référence particulière.

Pour information, les normes existantes et applicables à la date de cet essai (début 2008) pour la mesure des HAP dans l'air ambiant sont les suivantes :

- **NF X43-025 (1988)** : « Qualité de l'air : Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques »

Extraction :	soxhlet ou ultrasons
Solvant d'extraction :	dichlorométhane
Evaporation :	évaporateur rotatif
Purification :	oui pour la méthode par CG/FID
Analyse :	HPLC/fluorescence ou CG/FID
Solvants HPLC :	acétonitrile-eau ou méthanol-eau pour l'élution
Etalons :	interne ou externe

- **EPA TO-13A (1997)**: « Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) »

Extraction :	soxhlet
Solvant d'extraction :	diéthyl éther-hexane ou dichlorométhane ou hexane ou toluène
Evaporation :	Kuderna-Danish ou évaporateur rotatif

Purification : oui  
Analyse : CG/SM  
Etalons : interne

- **ISO 12884 (2000)** : « Air ambiant - Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques totaux (phase gazeuse et particulaire)-prélèvement sur filtre à sorption et analyse par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie en masse »

Extraction : soxhlet  
Solvant d'extraction : diéthyl éther-hexane ou dichlorométhane  
Evaporation : Kuderna-Danish ou évaporateur rotatif ou flux d'azote  
Purification : oui  
Analyse : CG/SM  
Etalons : interne

- **ISO 16362 (2005)** : « Air ambiant - Détermination des particules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques par chromatographie liquide à haute performance »

Extraction : reflux, soxhlet, bain ultrasons, ASE  
Solvant d'extraction : toluène  
Evaporation : évaporateur rotatif  
Purification : possible  
Analyse : HPLC/UV - fluorescence  
Etalons : externe

Chaque laboratoire a donc été libre d'utiliser sa propre méthode d'analyse à condition de donner quelques renseignements précis quant à la méthode d'extraction, étalonnage, évaporation, etc.... mises en œuvre.

A noter qu'à partir de juillet 2008 la norme NF EN 15549 est obligatoire.

- **NF EN 15549 (2008)** : « Qualité de l'air : Méthode de mesurage de la concentration de Benzo[a]Pyrène dans l'air ambiant »

Extraction : reflux, soxhlet, ultrasons, ASE, micro-ondes  
Solvant d'extraction : différents solvants recommandés (annexe B7)  
Evaporation : au choix  
Purification : facultatif pour la méthode par CG/SM  
Analyse : HPLC/fluorescence ou CG/SM  
Etalons : interne ou externe

### 5.1.2 METHODES MISES EN ŒUVRE PAR LES PARTICIPANTS

Les normes utilisées par les laboratoires pour cet essai interlaboratoire ont été les suivantes :

- NF X43-025 (1988): **5 laboratoires**
- ISO 12884 (2000) : **1 laboratoire**
- Pr EN 15549 : **1 laboratoires**
- Non renseigné : **6 laboratoires**

Un seul laboratoire a utilisé le projet de norme EN 15549, qui a été publiée en juillet 2008.

Trois méthodes d'analyse par chromatographie ont été mises en œuvre par les participants :

- HPLC/Fluorescence : **6 laboratoires**
- GC/MS : **5 laboratoires**
- Non renseigné : **2 laboratoires**

L'étalon de référence certifié a été envoyé aux laboratoires dans du toluène. Il pouvait être utilisé directement ou pouvait être dilué dans le solvant couramment utilisé par les laboratoires.

Entre trois et quatre laboratoires ont eu recours au changement de solvant pour l'analyse des étalons de référence certifiés.

Les extraits étaient conditionnés dans le dichlorométhane. Comme pour les étalons les laboratoires pouvaient l'analyser directement ou pouvaient changer du solvant.

Pour l'analyse des extraits sept laboratoires sur douze ont effectué un changement de solvant sans keeper la plupart du temps et en évaporant presque à sec. Aucun laboratoire ne corrige les résultats par rapport au rendement d'extraction.

Pour l'analyse des filtres, les méthodes d'extraction suivantes ont été utilisées :

- ASE : **7 laboratoires**
- Soxhlet : **5 laboratoires**
- Non renseigné : **1 laboratoire**

Le solvant d'extraction n'a pas été précisé par les laboratoires.

En ce qui concerne l'analyse des filtres, une fois l'extraction effectuée, neuf participants effectuent un changement de solvant sans keeper la plupart du temps et en évaporant majoritairement presque à sec. Seulement deux laboratoires effectuent une évaporation à sec. Ces derniers avec un troisième laboratoire sont les seuls à corriger leurs résultats du rendement d'extraction.

Le mode d'étalonnage couramment pratiqué dans les laboratoires est l'étalonnage externe. La répartition est la suivante :

- Etalonnage externe : **10 laboratoires**
- Etalonnage interne : **2 laboratoires**
- Non renseigné : **1 laboratoire**

### **5.1.3 NIVEAUX DES CONCENTRATIONS COURAMMENT ANALYSEES PAR LES LABORATOIRES**

Il est important de connaître les niveaux des concentrations auxquelles les laboratoires se trouvent habituellement confrontés afin d'interpréter au mieux les résultats et d'éviter de pénaliser certains d'entre eux.

En effet, lorsque les laboratoires travaillent avec des AASQA utilisant des appareils haut débit pour effectuer les prélèvements sur le terrain, ils ont l'habitude de travailler sur des concentrations élevées et de ce fait, leurs limites de détection (LD) et de quantification (LQ) sont plus élevés que ceux qui travaillent avec des AASQA utilisant des appareils bas débit.

Ainsi, comme il a été décidé par le GT polluants de la IV<sup>ème</sup> directive fille (groupe de travail interne au dispositif de surveillance de la qualité de l'air, réunissant AASQA, ADEME, MEEDDM et LCSQA) et a été retranscrit dans le rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant<sup>3</sup>, quel que soit l'appareil de prélèvement utilisé, la limite de quantification à exiger auprès des laboratoires représente une concentration de 0,04 ng/m<sup>3</sup> de B[a]P; et de ce fait, la limite de détection (LD) à atteindre représente une concentration de 0,013 ng/m<sup>3</sup> de B[a]P.

Dans le Tableau 5 sont présentés les LD et LQ (en ng sur l'échantillon) à exiger aux laboratoires pour le B[a]P calculés à partir des volumes d'air prélevés différents, pour une concentration équivalente à 0,013 et 0,04 ng/m<sup>3</sup> respectivement dans l'air ambiant comme décidé en GT.

---

<sup>3</sup> Rapport LCSQA. Rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant. Mise à jour d'avril 2008. Disponible sur [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org)

Débit de prélèvement (m <sup>3</sup> /h)	Volume d'air prélevé en 24 heures (m <sup>3</sup> )	Limite de quantification (LQ) (ng)	Limite de détection (LD) (ng)
1	24	0,96	0,32
1 (regroupement de 7 filtres)	168	6,7	2,24
15	360	14,4	4,8
30	720	28,8	9,6

*Tableau 5. Limites de détection et de quantification à atteindre par les laboratoires en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé (avec et sans regroupement des filtres)*

Une enquête a été réalisée auprès des AASQA ayant recours à une soustraction pour la réalisation des analyses des HAP, concernant le type d'appareil de prélèvement utilisé ainsi que l'éventuel regroupement des filtres pour l'analyse groupé.

La plupart des AASQA utilisent des appareils de prélèvement haut débit pour effectuer les prélèvements. Seulement 5 laboratoires sur les 13 ayant participé à l'essai sont susceptibles de travailler sur des filtres issus des prélèvements bas débit. Il s'agit des laboratoires 1, 2, 5, 8 et 11.

## 5.2 RESULTATS OBTENUS AVEC LES MRC

Il est à signaler qu'un laboratoire a choisi de ne pas donner de résultats pour les matrices « étalon ». Il s'agit du laboratoire 5, de ce fait aucun résultat pour ce laboratoire n'apparaît sur les graphiques. De plus, certains laboratoires ont préféré donner une valeur globale pour les trois isomères du Benzo-fluoranthène comme stipulé dans le formulaire de consignes.

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

Les tableaux 6 à 9 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 ( $CV_{rép}$ ).

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Valeur certifiée en ng/ml</b>	<b>Moyenne population en ng/ml</b>	<b>Ecart-type population en ng/ml</b>	<b>CV<sub>R</sub> en %</b>	<b>CV<sub>rép</sub> en %</b>	<b>Nombre de labos avec mesures</b>
Benzo[a]anthracène	610	636,63	22,02	3,5%	1,5%	12
Benzo[a]pyrène	618	634,87	91,94	14,5%	2,5%	12
Benzo[b]fluoranthène		1297,64	110,86	8,5%	1,9%	7
Benzo[j]fluoranthène		608,94	53,85	8,8%	3,9%	4
Benzo[k]fluoranthène		486,28	34,42	7,1%	1,5%	10
BbFBkFBjF	2370	2482,39	297,19	12,0%	2,5%	10
Dibenzo[ah]anthracène	369	351,84	84,81	24,1%	2,7%	12
Indéno[123cd]pyrène	1242	1147,66	106,89	9,3%	3,4%	12
Phénanthrène	3086	2710,26	485,32	17,9%	1,6%	12

*Tableau 6. Valeurs certifiées et résultats bruts obtenus pour le MRC du LNE: Solution étalon 1*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Valeur certifiée en ng/ml</b>	<b>Moyenne population en ng/ml</b>	<b>Ecart-type population en ng/ml</b>	<b>CV<sub>R</sub> en %</b>	<b>CV<sub>rép</sub> en %</b>	<b>Nombre de labos avec mesures</b>
Benzo[a]anthracène	20,3	21,56	7,54	34,9%	6,6%	12
Benzo[a]pyrène	20,5	22,04	10,03	45,5%	5,6%	12
Benzo[b]fluoranthène		55,98	24,34	43,5%	7,0%	7
Benzo[j]fluoranthène		20,20	1,93	9,5%	4,5%	4
Benzo[k]fluoranthène		19,51	11,07	56,8%	4,2%	10
BbFBkFBjF	78,8	122,48	117,63	96,0%	3,2%	10
Dibenzo[ah]anthracène	12,3	37,57	66,45	176,9%	9,4%	12
Indéno[123cd]pyrène	41,3	43,53	23,72	54,5%	7,1%	12
Phénanthrène	102,6	91,76	18,00	19,6%	2,7%	11

*Tableau 7. Valeurs certifiées et résultats bruts obtenus pour le MRC du LNE: Solution étalon 2*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Valeur certifiée en ng/ml</b>	<b>Moyenne population en ng/ml</b>	<b>Ecart-type population en ng/ml</b>	<b>CV<sub>R</sub> en %</b>	<b>CV<sub>rép</sub> en %</b>	<b>Nombre de labos avec mesures</b>
Benzo[a]anthracène	8,62	13,33	12,52	93,9%	10,8%	12
Benzo[a]pyrène	8,73	12,62	12,04	95,4%	8,8%	12
Benzo[b]fluoranthène		28,46	18,37	64,6%	12,0%	7
Benzo[j]fluoranthène		7,58	1,99	26,3%	6,3%	4
Benzo[k]fluoranthène		11,86	13,64	115,0%	8,5%	10
BbFBkFBjF	33,35	38,75	18,76	48,4%	12,1%	10
Dibenzo[ah]anthracène	5,22	32,02	62,69	195,8%	13,5%	12
Indéno[123cd]pyrène	17,54	25,91	27,06	104,5%	11,6%	12
Phénanthrène	43,58	38,86	8,10	20,8%	2,8%	12

*Tableau 8. Valeurs certifiées et résultats bruts obtenus pour le MRC du LNE: Solution étalon 3*



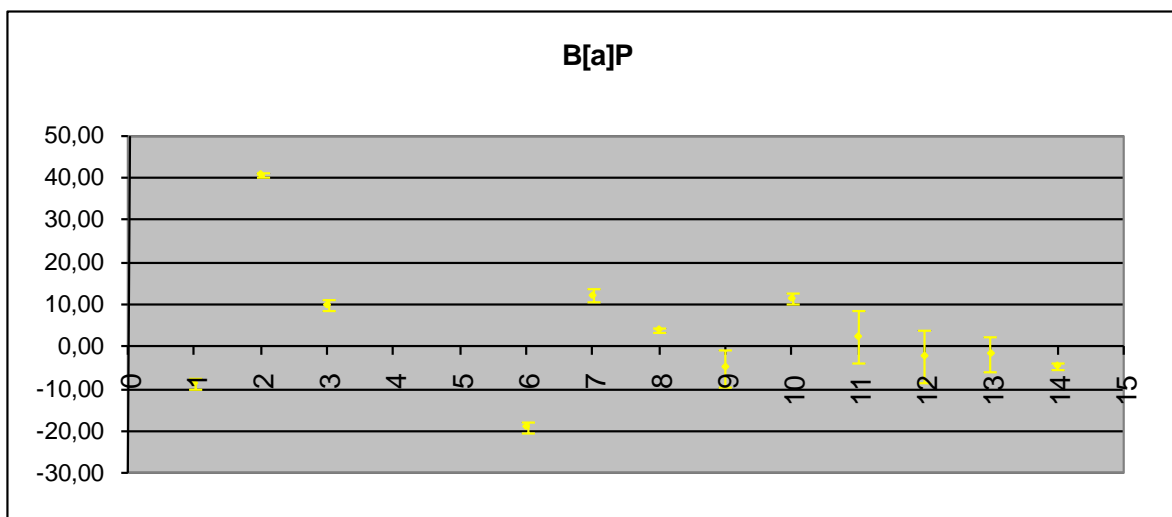
Substances ou Paramètres	Valeur certifiée en ng/ml	Moyenne population en ng/ml	Ecart-type population en ng/ml	CV <sub>R</sub> en %	CV <sub>rép</sub> en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo[a]anthracène	0,230	6,26	14,81	236,6%	5,1%	11
Benzo[a]pyrène	0,233	6,39	14,73	230,5%	3,2%	11
Benzo[b]fluoranthène		12,86	19,31	150,1%	0,7%	6
Benzo[j]fluoranthène		2,75	2,60	94,5%	0,0%	4
Benzo[k]fluoranthène		8,07	17,28	214,2%	15,2%	8
BbFBkFBjF	0,892	14,32	32,76	228,8%	14,8%	9
Dibenzo[ah]anthracène	0,139	23,09	59,93	259,5%	1,9%	11
Indéno[123cd]pyrène	0,468	12,16	29,78	244,9%	4,0%	11
Phénanthrène	1,160	5,32	7,96	149,5%	2,2%	12

Tableau 9. Valeurs certifiées et résultats bruts obtenus pour le MRC du LNE: Solution étalon 4

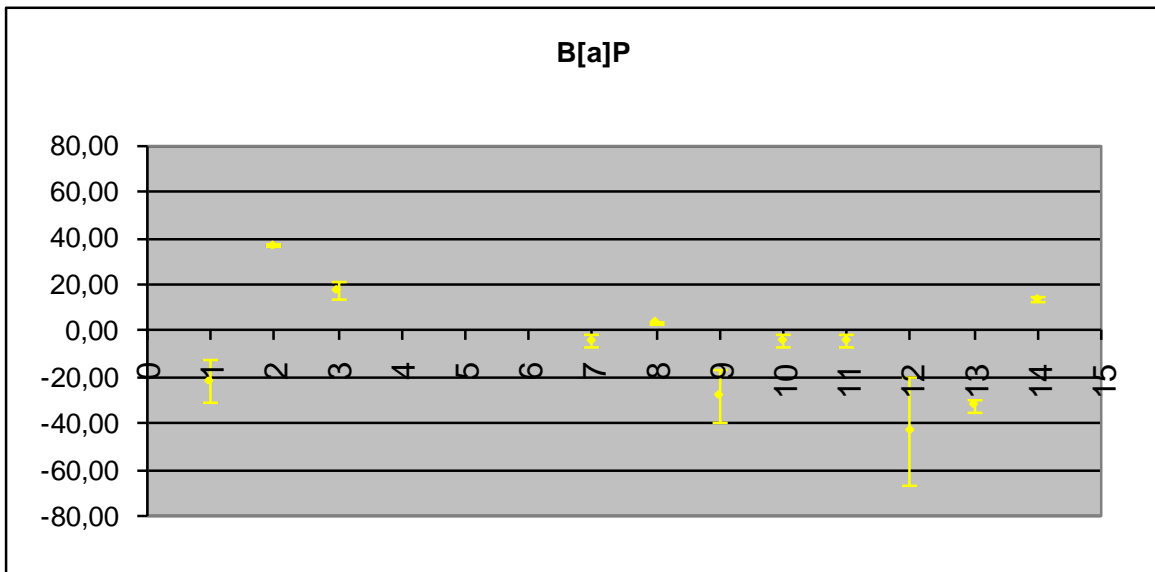
Pour le B[a]P seul HAP réglementé, le nombre de réponses est élevé, entre 11 et 12 réponses sur les 12 laboratoires ayant rendu des résultats pour la matrice « étalon ».

#### 5.2.1.1 COMPARAISON DES RESULTATS BRUTS VIS-A-VIS DE LA VALEUR CERTIFIEE

Seuls les résultats obtenus pour le B[a]P pour chaque participant sont présentés ci-dessous, les graphiques restants sont présentés en annexe 6. Les laboratoires ayant rendu des résultats sous la forme « < LD » n'apparaissent pas sur les graphiques.

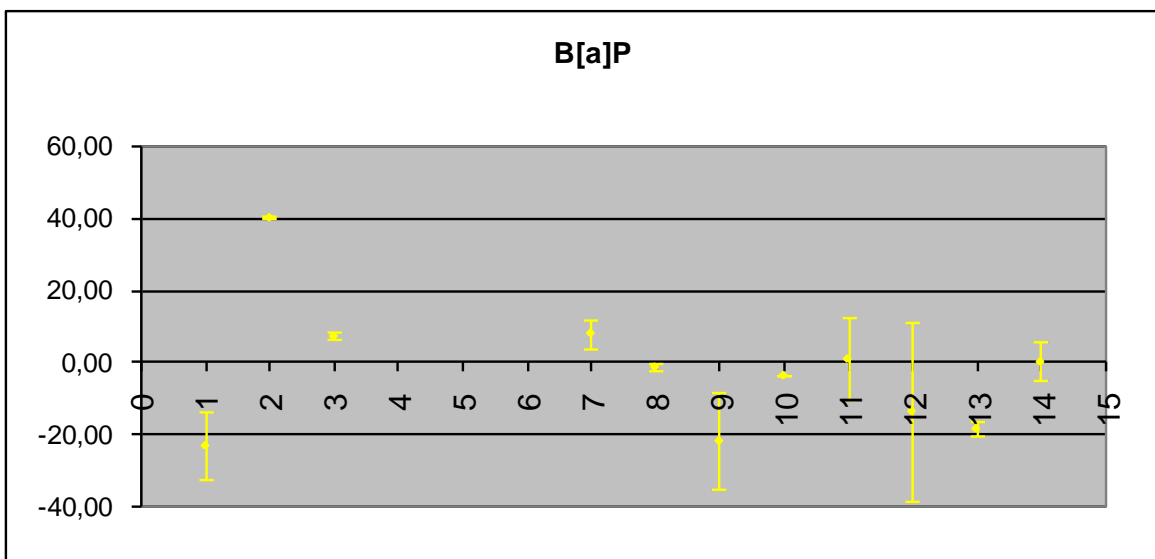


Graphique 1. Ecart en % de la moyenne avec son écart-type pour chaque participant par rapport à la valeur certifiée pour la solution étalon 1.



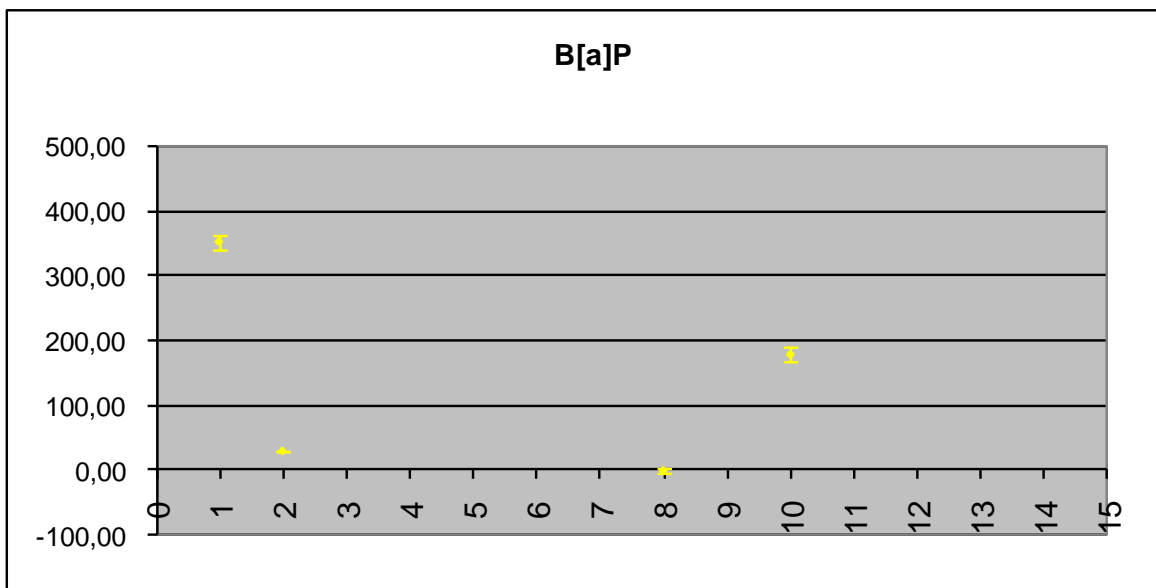
Graphique 2. Écart en % de la moyenne avec son écart-type pour chaque participant par rapport à la valeur certifiée pour la solution étalon 2.

Note : Le laboratoire 6 a fourni un résultat sous forme < LD et n'apparaît pas sur le graphique



Graphique 3. Écart en % de la moyenne avec son écart-type pour chaque participant par rapport à la valeur certifiée pour la solution étalon 3.

Note : Le laboratoire 6 a fourni un résultat sous forme < LD et n'apparaît pas sur le graphique.



Graphique 4. Ecart en % de la moyenne avec son écart-type pour chaque participant par rapport à la valeur certifiée pour la solution étalon 4.

Note : 8 laboratoires ont fourni des résultats sous forme  $< LD$  ou n'ont pas fourni de résultat, de ce fait ils n'apparaissent pas sur le graphique.

Les résultats montrent que plus les concentrations des MRC diminuent, plus le nombre de laboratoires qui fournissent des résultats diminue. En effet, pour la solution étalon 4 qui correspond à la limite de quantification nécessaire à atteindre pour un prélèvement bas débit sur 24 heures de prélèvement, seulement quatre laboratoires sur douze ont donné des résultats. Cependant, seul un laboratoire travaillant sur des échantillons issus des prélèvements bas débit n'a pas fourni de résultat pour cet étalon.

Il a été décidé de faire une analyse plus poussée des résultats obtenus pour les MRC en effectuant les tests statistiques afin de calculer les moyennes ainsi que les coefficients de reproductibilité et de répétabilité obtenus par la totalité de la population.

### 5.2.2 MOYENNES GÉNÉRALES ET ÉCARTS-TYPES DE L'ESSAI

Les tableaux 10 à 15, présentent les **valeurs calculées**, pour chaque substance et chaque matrice étudiée, après traitement statistique des données brutes des laboratoires selon les deux traitements statistiques (cf. annexe 5).

Les valeurs présentées (tableaux 10,12 et 14) sont constituées des résultats issus du traitement statistique selon la norme NF ISO 5725-2 par :

- la valeur certifiée par le LNE, la valeur moyenne ( $\mathbf{X}$ ), l'écart-type ( $\mathbf{S}$ ), le coefficient de variation de la reproductibilité inter laboratoire ( $\mathbf{CV}_R$ ), le coefficient de variation de la répétabilité intra laboratoire moyen ( $\mathbf{CV}_{\text{rép}}$ ) ainsi que le nombre de résultats de laboratoires restant après élimination des valeurs aberrantes.

et les valeurs présentées (tableaux 11, 13 et 15) sont constituées des résultats issus du traitement statistique selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5 par :

- la valeur certifiée par le LNE, la valeur moyenne robuste ( $\mathbf{X}^*$ ), l'écart-type robuste de la moyenne ( $\mathbf{S}^*$ ), l'incertitude type de la valeur assignée ( $\mathbf{u}_x$ ), l'écart-type robuste intra-laboratoire ( $\mathbf{w}^* = \mathbf{S}_r$ ) et l'écart-type de reproductibilité ( $\mathbf{S}_R$ ).

Pour rappel, les résultats exprimés comme étant inférieurs à la limite de détection ont été éliminés par l'avis d'expert et n'ont pas fait l'objet des traitements statistiques.

Pour la solution étalon 4, une fois les données inférieures à la LD enlevées, le faible nombre de résultats à traiter n'a pas permis la réalisation des traitements statistiques. De ce fait aucun tableau de résultats n'est présenté pour cette solution étalon.

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Valeur certifiée en ng/ml</b>	<b>X de référence en ng/ml</b>	<b>S de référence en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Nombre de labos hors aberrants</b>
Benzo(a)anthracène	610	641,96	21,05	3,3%	1,0%	10
Benzo(a)pyrène	618	637,05	91,94	14,4%	2,5%	12
Benzo(b)fluoranthène		1259,55	46,12	3,7%	0,9%	5
Benzo(j)fluoranthène		619,83	60,31	9,7%	1,1%	3
Benzo(k)fluoranthène		485,87	37,07	7,6%	0,7%	8
BbFBkFBjF	2370	2528,59	288,48	11,4%	1,2%	9
Dibenzo(ah)anthracène	369	362,04	82,59	22,8%	2,1%	11
Indéno(123cd)pyrène	1242	1151,96	106,89	9,3%	3,4%	12
Phénanthrène	3086	2952,55	217,00	7,3%	1,2%	9

*Tableau 10. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-2) pour le MRC : solution étalon 1*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Valeur certifiée en ng/ml</b>	<b>Moyenne robuste <math>x^*</math> en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste de la moyenne <math>s^*</math> en ng/ml</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Incertitude de type <math>u_x</math> de la valeur assignée en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste <math>w^* = S_r</math> (intralaboratoire) en %</b>	<b>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math> en %</b>
Benzo(a)anthracène	610	636,14	22,33	1,5%	8,06	1,8%	3,8%
Benzo(a)pyrène	618	627,59	68,24	2,5%	24,62	3,1%	11,2%
Benzo(b)fluoranthène		1274,44	64,77	1,9%	30,60	2,2%	5,4%
Benzo(j)fluoranthène		608,94	61,06	3,9%	38,16	2,6%	10,3%
Benzo(k)fluoranthène		483,47	30,35	1,5%	12,00	1,4%	6,4%
BbFBkFBjF	2370	2508,13	315,01	1,4%	124,52	1,7%	12,6%
Dibenzo(ah)anthracène	369	359,25	80,63	2,7%	29,09	2,5%	22,5%
Indéno(123cd)pyrène	1242	1151,96	121,22	3,4%	43,74	4,5%	11,2%
Phénanthrène	3086	2833,55	352,71	1,6%	127,27	1,7%	12,5%

*Tableau 11. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le MRC : solution étalon 1*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Valeur certifiée en ng/ml</b>	<b>X de référence en ng/ml</b>	<b>S de référence en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Nombre de labos hors aberrants</b>
Benzo(a)anthracène	20,3	18,75	3,32	17,7%	3,5%	10
Benzo(a)pyrène	20,5	20,15	4,45	22,1%	4,4%	10
Benzo(b)fluoranthène		43,07	2,22	5,2%	1,6%	5
Benzo(j)fluoranthène		20,20	1,93	9,5%	4,5%	4
Benzo(k)fluoranthène		15,06	2,12	14,1%	3,0%	7
BbFBkFBJF	78,8	79,89	9,52	11,9%	2,3%	7
Dibenzo(ah)anthracène	12,3	10,77	2,17	20,2%	6,9%	10
Indéno(123cd)pyrène	41,3	34,45	8,64	25,1%	4,8%	10
Phénanthrène	102,6	98,70	5,94	6,0%	2,0%	8

*Tableau 12. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-2) pour le MRC : solution étalon 2*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Valeur certifiée en ng/ml</b>	<b>Moyenne robuste <math>x^*</math> en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste de la moyenne <math>s^*</math> en ng/ml</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Incertitude type <math>u_x</math> de la valeur assignée en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste <math>w^* = S_r</math> (intralaboratoire) en %</b>	<b>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math> en %</b>
Benzo(a)anthracène	20,3	20,43	5,61	6,6%	2,03	5,1%	27,8%
Benzo(a)pyrène	20,5	19,32	5,52	6,1%	2,08	6,4%	29,1%
Benzo(b)fluoranthène		55,72	24,86	7,0%	11,74	2,8%	44,7%
Benzo(j)fluoranthène		20,20	2,18	4,5%	1,36	5,0%	11,6%
Benzo(k)fluoranthène		16,10	3,21	4,7%	1,34	6,5%	20,7%
BbFBkFBJF	78,8	80,83	11,30	3,2%	4,47	3,6%	14,3%
Dibenzo(ah)anthracène	12,3	11,00	1,89	6,9%	0,75	7,2%	18,3%
Indéno(123cd)pyrène	41,3	35,29	7,67	4,8%	3,03	4,7%	22,1%
Phénanthrène	102,6	95,76	12,38	2,7%	4,67	2,7%	13,1%

*Tableau 13. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le MRC : solution étalon 2*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Valeur certifiée en ng/ml</b>	<b>X de référence en ng/ml</b>	<b>S de référence en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Nombre de labos hors aberrants</b>
Benzo(a)anthracène	8,62	8,36	1,26	15,1%	3,0%	8
Benzo(a)pyrène	8,73	8,82	1,69	19,1%	2,9%	8
Benzo(b)fluoranthène		17,84	0,88	4,9%	1,4%	5
Benzo(j)fluoranthène		7,58	1,99	26,3%	6,3%	4
Benzo(k)fluoranthène		6,39	0,59	9,2%	2,4%	7
BbFBkFbjF	33,35	31,24	6,64	21,3%	4,9%	8
Dibenzo(ah)anthracène	5,22	4,91	0,67	13,6%	4,9%	9
Indéno(123cd)pyrène	17,54	14,48	3,35	23,2%	6,2%	10
Phénanthrène	43,58	41,78	1,94	4,6%	1,4%	7

*Tableau 14. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-2) pour le MRC : solution étalon 3*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Valeur certifiée en ng/ml</b>	<b>Moyenne robuste <math>x^*</math> en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste de la moyenne <math>s^*</math> en ng/ml</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Incertitude type <math>u_x</math> de la valeur assignée en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste <math>w^* = S_r</math> (intralaboratoire) en %</b>	<b>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math> en %</b>
Benzo(a)anthracène	8,62	8,31	1,31	5,3%	0,52	6,4%	16,7%
Benzo(a)pyrène	8,73	8,74	1,98	9,7%	0,75	7,5%	23,6%
Benzo(b)fluoranthène		17,81	0,91	1,4%	0,51	1,7%	5,3%
Benzo(j)fluoranthène		7,58	2,26	6,3%	1,41	8,1%	30,6%
Benzo(k)fluoranthène		7,05	1,60	9,5%	0,67	4,6%	23,1%
BbFBkFbjF	33,35	32,86	5,84	4,2%	2,31	4,3%	18,2%
Dibenzo(ah)anthracène	5,22	5,02	0,82	8,5%	0,32	7,6%	17,5%
Indéno(123cd)pyrène	17,54	14,72	3,21	6,2%	1,27	7,1%	22,7%
Phénanthrène	43,58	41,14	4,58	3,1%	1,73	3,0%	11,4%

*Tableau 15. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le MRC : solution étalon 3*

Dans une première approche on observe que les résultats issus des deux traitements statistiques peuvent différer, mais ont tendance à être plus faibles que les valeurs certifiées. En effet, ces deux approches (valeur moyenne assignée  $\bar{X}$  et la moyenne robuste  $\bar{X}^*$ ) ne représentent pas les mêmes niveaux d'exigences et donc ne conduisent pas aux mêmes conclusions. Les moyennes de la population calculées à partir des analyses robustes sont en général plus proches de valeurs certifiées par le LNE, cependant, les écarts-types de reproductibilités obtenus sont en général plus élevés.

Les tests statistiques de Grubbs et de Cochran (NF ISO 5725-2) écartent certaines valeurs pour le calcul de la moyenne assignée  $\bar{X}$ . Pour le B[a]P le nombre de laboratoires écartés est compris entre 2 et 4 en fonction de la concentration. De même, les écarts-type de reproductibilité varient entre 14 et 22% selon la norme NF ISO 5725-2 ( $CV_R$ ) et entre 11 et 29 % selon l'analyse robuste ( $S_R$ ).

Pour les autres HAP il n'existe pas de différence statistiquement significative entre les écarts-type de reproductibilité ( $CV_R$ ) et ( $S_R$ ). à l'exception du phénanthrène (PHE), le Benzo[a]anthracène (B[a]A) et l'Indeno[1,2,3-cd]Pyrène (IP).

Ces écarts-type sont plus élevés que ceux obtenus en 2006 sur des solutions étalons. Cependant, la concentration de la solution étalon 1 analysée cette année est environ 3 fois plus faible que celle de la solution 1 analysée en 2006, et les solutions 2, 3 et 4 sont respectivement 4, 10 et 400 fois plus faibles que la solution 2 analysée en 2006.

Il est important de rappeler que les concentrations des solutions étalons avaient été choisies en 2006 par rapport à un prélèvement haut débit uniquement, et qu'en 2008, à la demande des AASQA, des concentrations représentatives des prélèvements bas débit ont été intégrées.

De ce fait, les concentrations en 2008 sont relativement faibles pour les laboratoires travaillant sur des filtres prélevés avec des appareils haut débit (0,85 ; 0,03 ; 0,012 et 0,0003 ng/m<sup>3</sup> respectivement, cf. tableau 2), mais les concentrations des étalons 2, 3 et 4 sont habituelles pour les laboratoires travaillant sur des filtres issus des prélèvements bas débit (5 sur 13 laboratoires).

Les écarts-type de répétabilité intralaboratoire ( $CV_{\text{rép}}$ ) sont également plus élevés que ceux obtenus en 2006 et augmentent au fur et à mesure que les concentrations des HAP diminuent.

### 5.2.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES PAR LES Z-SCORES

Le tableau 16 présente les règles de marquage utilisées dans les tableaux 17 à 19. Ils présentent les résultats obtenus et les valeurs de Z-scores par composé et par participant pour chaque matrice « étalon » à l'exception de l'étalon 4.

*Remarques* : de légères différences pourront être observées lors d'un éventuel recalcul des Z-scores par les laboratoires, en effet les Z-scores fournis sont calculés en prenant toutes les décimales obtenues pour les valeurs de référence et les valeurs individuelles (alors que les données fournies aux laboratoires ne comportent que 1 chiffre significatif).



<b>3.56</b>	Laboratoire présentant un $ Z_i  \geq 3$
	Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris en colonne 'CVr'
0.12 EE	Laboratoire exclu à priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS, ou données exprimés en tant que $< LD$ )
0.12 EC	Laboratoire exclu à cause d'une trop forte dispersion (Test de Cochran)
0.12 EG	Laboratoire exclu à cause d'une moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
<u>0.12</u> IC	Laboratoire isolé à cause d'une trop forte dispersion (Test de Cochran)
<u>0.12</u> IG	Laboratoire isolé à cause d'une moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
ND	Laboratoire n'ayant pas détecté la substance, ni précisé le seuil de détection
NA	Laboratoire n'ayant rendu qu'un ou pas de résultat (non analysé)

*Tableau 16. Règles de marquage des tableaux de Z-scores*

*Notes: Les laboratoires exclus par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs. Les laboratoires isolés sont pris en compte lors du rendu des valeurs de référence.*

N° Labo	Benzo(a)anthracène					Benzo(a)pyrène					Benzo(b)fluoranthène					Benzo(j)fluoranthène					Benzo(k)fluoranthène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	642,54	9,02	1,4%	0,03	0,29	562,51	7,94	1,4%	-0,81	-0,95	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8002	653,25	8,38	1,3%	0,54	0,77	869,75	3,30	0,4%	2,53	3,55	1285,50	15,93	1,2%	0,56	0,17	576,25	70,64	12,3%	-0,72 EC	-0,54	469,00	5,23	1,1%	-0,46	-0,48
8003	659,23	8,66	1,3%	0,82	1,03	677,69	9,17	1,4%	0,44	0,73	1280,48	16,23	1,3%	0,45	0,09	558,91	6,60	1,2%	-1,01	-0,82	507,37	5,61	1,1%	0,58	0,79
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	617,00	27,24	4,4%	-1,19 EC	-0,86	499,00	6,32	1,3%	-1,50	-1,88	1534,00	39,32	2,6%	5,95 EC	4,01	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	513,50	32,64	6,4%	0,75 EC	0,99
8007	683,10	13,64	2,0%	1,95	2,10	691,53	10,95	1,6%	0,59	0,94	1293,93	17,92	1,4%	0,75	0,30	679,50	7,79	1,1%	0,99	1,16	563,53	4,58	0,8%	2,09	2,64
8008	634,09	1,91	0,3%	-0,37	-0,09	641,52	2,25	0,4%	0,05	0,20	1257,09	6,62	0,5%	-0,05	-0,27	621,09	6,70	1,1%	0,02	0,20	456,28	1,16	0,3%	-0,80	-0,90
8009	621,45	1,94	0,3%	-0,97	-0,66	586,68	25,91	4,4%	-0,55	-0,60	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	469,76	3,47	0,7%	-0,43	-0,45
8010	651,75	7,42	1,1%	0,47	0,70	687,20	9,05	1,3%	0,55	0,87	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	499,00	5,66	1,1%	0,35	0,51
8011	640,25	10,34	1,6%	-0,08	0,18	631,25	40,31	6,4%	-0,06 IC	0,05	1251,75	74,77	6,0%	-0,17 EC	-0,35	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	468,75	15,61	3,3%	-0,46 EC	-0,48
8012	610,50	22,78	3,7%	-1,50 EC	-1,15	602,75	36,12	6,0%	-0,37	-0,36	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8013	621,42	1,94	0,3%	-0,98	-0,66	606,42	26,18	4,3%	-0,33	-0,31	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	473,23	2,49	0,5%	-0,34	-0,34
8014	612,56	2,20	0,4%	-1,40	-1,06	588,31	4,14	0,7%	-0,53	-0,58	1180,74	2,37	0,2%	-1,71	-1,45	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	448,79	0,53	0,1%	-1,00	-1,14

Tableau 17a. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 1

N° Labo	BbFBkFBjF					Dibenzo(a,h)anthracène					Indéno(123cd)pyrène					Phénanthrène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	2192,00	47,05	2,1%	-1,17	-1,00	309,06	5,00	1,6%	-0,64	-0,62	975,00	5,35	0,5%	-1,66	-1,46	2861,25	50,67	1,8%	-0,42	0,08
8002	2330,75	71,89	3,1%	-0,67	-0,56	357,25	4,27	1,2%	-0,06	-0,02	1202,25	11,38	0,9%	0,47	0,41	3109,00	42,12	1,4%	0,72	0,78
8003	2346,75	28,16	1,2%	-0,63	-0,51	373,67	5,54	1,5%	0,14	0,18	1248,52	16,36	1,3%	0,90	0,80	2943,49	10,83	0,4%	-0,04	0,31
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	2316,50	44,09	1,9%	-0,74	-0,61	162,75	11,35	7,0%	-2,41	-2,44	1037,75	51,49	5,0%	-1,07	-0,94	3174,25	46,10	1,5%	1,02	0,97
8007	2641,43	21,96	0,8%	0,39	0,42	423,88	9,81	2,3%	0,75	0,80	1274,65	8,98	0,7%	1,15	1,01	2596,28	20,57	0,8%	-1,64	-0,67
8008	2334,45	10,55	0,5%	-1,72 EC	-0,55	361,53	2,36	0,7%	-0,01	0,03	1225,72	2,68	0,2%	0,69	0,61	2805,27	47,43	1,7%	-0,68	-0,08
8009	2958,25	21,81	0,7%	1,49	1,43	461,85	5,67	1,2%	1,21	1,27	1042,70	20,16	1,9%	-1,02	-0,90	1790,83	0,00	0,0%	-5,35 EG	-2,96
8010	2604,00	14,14	0,5%	0,26	0,30	377,00	7,07	1,9%	0,18	0,22	1251,00	46,67	3,7%	0,93	0,82	3263,00	79,20	2,4%	1,43 IC	1,22
8011	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	354,67	13,05	3,7%	-0,09	-0,06	1274,50	105,47	8,3%	1,15	1,01	3062,00	32,53	1,1%	0,50	0,65
8012	2376,50	61,05	2,6%	-0,53	-0,42	253,00	26,32	10,4%	-1,32 EC	-1,32	1098,75	109,88	10,0%	-0,50 IC	-0,44	2820,75	242,81	8,6%	-0,61 EC	-0,04
8013	2987,46	16,62	0,6%	1,59	1,52	465,70	6,75	1,4%	1,26	1,32	1056,34	80,71	7,6%	-0,89	-0,79	1790,83	0,00	0,0%	-5,35 EG	-2,96
8014	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	335,06	0,26	0,1%	-0,33	-0,30	1136,38	2,15	0,2%	-0,15	-0,13	2758,39	1,59	0,1%	-0,89	-0,21

Tableau 17b. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 1

N° Labo	Benzo(a)anthracène					Benzo(a)pyrène					Benzo(b)fluoranthène					Benzo(j)fluoranthène					Benzo(k)fluoranthène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	20,85	1,79	8,6%	0,63 IC	0,07	15,97	1,47	9,2%	-0,94	-0,61	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8002	20,08	0,36	1,8%	0,40	-0,06	28,10	0,22	0,8%	1,79	1,59	40,55	0,50	1,2%	-1,14	-0,61	19,28	1,03	5,3%	-0,48	-0,42	14,80	0,14	1,0%	-0,12	-0,41
8003	23,31	0,77	3,3%	1,37	0,51	24,11	0,93	3,9%	0,89	0,87	45,17	1,61	3,6%	0,94	-0,42	19,45	0,87	4,5%	-0,39	-0,34	17,78	0,87	4,9%	1,28	0,52
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	39,75	0,96	2,4%	6,32 EG	3,44	50,00	0,00	0,0%	6,71 EE	NA EE	101,25	2,06	2,0%	26,21 EG	1,83	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	50,00	0,00	0,0%	16,46 EE	NA EE
8007	20,20	0,76	3,8%	0,44	-0,04	19,58	0,51	2,6%	-0,13	0,05	42,03	0,45	1,1%	-0,47	-0,55	23,08	1,07	4,6%	1,49	1,32	15,18	0,46	3,0%	0,05	-0,29
8008	15,93	0,24	1,5%	-0,85	-0,80	21,26	0,14	0,6%	0,25	0,35	41,97	0,72	1,7%	-0,50	-0,55	19,00	0,68	3,6%	-0,62	-0,55	15,45	0,08	0,5%	0,18	-0,21
8009	14,98	0,58	3,9%	-1,13	-0,97	14,70	1,73	11,8%	-1,22	-0,84	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	12,72	1,08	8,5%	-1,10 IC	-1,06
8010	17,80	0,05	0,3%	-0,29	-0,47	19,61	0,61	3,1%	-0,12	0,05	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	22,20	1,92	8,7%	3,36 EC	1,90
8011	32,30	13,34	41,3%	4,08 EC	2,11	21,00	1,73	8,2%	0,19	0,30	81,67	31,75	38,9%	17,39 EC	1,04	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	18,60	2,42	13,0%	1,67 EC	0,78
8012	16,32	1,52	9,3%	-0,73	-0,73	11,55	2,72	23,5%	-1,93 EC	-1,41	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8013	14,48	0,28	1,9%	-1,29	-1,06	13,86	0,38	2,8%	-1,41	-0,99	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	12,13	0,28	2,3%	-1,38	-1,24
8014	23,56	0,16	0,7%	1,45	0,56	23,29	0,20	0,9%	0,71	0,72	45,65	0,15	0,3%	1,16	-0,40	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	17,37	0,09	0,5%	1,09	0,40

Tableau 18a. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 2

N° Labo	BbFBkFBjF					Dibenzo(ah)anthracène					Indéno(123cd)pyrène					Phénanthrène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	65,15	1,43	2,2%	-1,55	-1,39	8,83	0,58	6,6%	-0,89	-1,15	29,36	1,33	4,5%	-0,59	-0,77	92,77	2,32	2,5%	-1,00	-0,24
8002	74,63	0,78	1,0%	-0,23	-0,55	11,23	0,10	0,9%	0,21	0,12	38,70	0,62	1,6%	0,49	0,44	96,53	0,83	0,9%	-0,37	0,06
8003	82,38	3,26	4,0%	0,26	0,14	12,65	0,56	4,4%	0,86	0,87	42,76	1,65	3,9%	0,96	0,97	106,63	3,95	3,7%	1,34	0,88
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	96,25	1,89	2,0%	1,72	1,36	200,00	0,00	0,0%	87,14 EE	NA EE	100,00	0,00	0,0%	7,59 EE	NA EE	91,75	2,50	2,7%	-1,17	-0,32
8007	79,88	0,64	0,8%	0,00	-0,08	12,55	0,24	1,9%	0,82	0,82	40,45	1,08	2,7%	0,70	0,67	96,60	1,72	1,8%	-0,35	0,07
8008	76,42	1,04	1,4%	-0,62 EC	-0,39	12,31	0,22	1,8%	0,71	0,69	39,92	0,50	1,3%	0,63	0,60	95,85	0,66	0,7%	-0,48	0,01
8009	77,88	7,67	9,8%	-0,21 EC	-0,26	11,59	1,58	13,6%	0,38 IC	0,32	31,05	2,15	6,9%	-0,39	-0,55	58,00	0,63	1,1%	-6,85 EG	-3,05
8010	83,76	2,23	2,7%	0,41	0,26	10,05	0,96	9,6%	-0,33	-0,50	32,94	1,46	4,4%	-0,17	-0,31	102,45	3,18	3,1%	0,63	0,54
8011	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	160,00	69,28	43,3%	68,72 EE	NA EE	82,33	30,60	37,2%	5,54 EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8012	452,65	31,93	7,1%	39,16 EC	32,90	5,90	1,52	25,8%	-2,24	-2,70	15,31	2,56	16,7%	-2,22	-2,61	109,43	11,33	10,4%	1,81 EC	1,10
8013	74,17	0,81	1,1%	-0,60	-0,59	9,91	0,36	3,6%	-0,40	-0,58	29,93	1,68	5,6%	-0,52	-0,70	57,73	1,44	2,5%	-6,90 EG	-3,07
8014	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	12,70	0,11	0,9%	0,89	0,90	44,04	0,11	0,3%	1,11	1,14	107,02	0,65	0,6%	1,40	0,91

Tableau 18b. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 2

N° Labo	Benzo(a)anthracène					Benzo(a)pyrène					Benzo(b)fluoranthène					Benzo(j)fluoranthène					Benzo(k)fluoranthène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	10,23	0,56	5,4%	1,49	1,47	6,70	0,62	9,3%	-1,26 IC	-1,03	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8002	8,65	0,10	1,2%	0,23	0,26	12,23	0,05	0,4%	2,02	1,76	17,55	0,19	1,1%	-0,34	-0,28	5,43	0,41	7,6%	-1,08	-0,95	6,45	0,17	2,7%	0,11	-0,38
8003	8,85	0,08	0,9%	0,39	0,41	9,35	0,08	0,9%	0,32	0,31	17,26	0,15	0,9%	-0,67	-0,61	7,88	0,16	2,0%	0,15	0,13	6,86	0,05	0,7%	0,80	-0,12
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	50,00	0,00	0,0%	33,08 EE	NA EE	50,00	0,00	0,0%	24,42 EE	NA EE	50,00	0,00	0,0%	36,62 EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	50,00	0,00	0,0%	73,88 EE	NA EE
8007	8,85	0,13	1,5%	0,39	0,41	9,43	0,38	4,0%	0,36	0,35	19,35	0,49	2,5%	1,71 IC	1,70	10,15	0,94	9,3%	1,29 IC	1,14 IC	7,13	0,28	3,9%	1,25	0,05
8008	6,21	0,10	1,6%	-1,70	-1,60	8,61	0,07	0,8%	-0,13	-0,07	17,23	0,27	1,6%	-0,71	-0,64	6,85	0,43	6,3%	-0,37	-0,32	6,21	0,03	0,5%	-0,30	-0,52
8009	7,44	0,61	8,2%	-0,73 IC	-0,66	6,82	0,91	13,3%	-1,19 EC	-0,97	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	5,79	0,12	2,1%	-1,01	-0,79
8010	7,42	0,33	4,4%	-0,74	-0,68	8,40	0,01	0,2%	-0,25	-0,17	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	9,30	0,98	10,6%	4,93 EC	1,40
8011	24,00	18,48	77,0%	12,43 EE	NA EE	14,40	6,49	45,1%	3,31 EC	2,86	60,00	46,19	77,0%	48,01 EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	13,33	7,73	58,0%	11,75 EC	3,91
8012	8,86	1,44	16,3%	0,40 EC	0,42	7,54	1,86	24,7%	-0,76 EC	-0,61	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8013	7,26	0,94	13,0%	-0,87 EC	-0,81	7,11	0,16	2,2%	-1,01	-0,82	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	5,50	0,29	5,3%	-1,50	-0,97
8014	9,20	0,05	0,6%	0,67	0,68	8,73	0,47	5,4%	-0,05	0,00	17,84	0,15	0,9%	0,00	0,04	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	6,77	0,09	1,3%	0,65	-0,18

Tableau 19a. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 3

N° Labo	BbFBkFBjF					Dibenzo(ah)anthracène					Indéno(123cd)pyrène					Phénanthrène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	27,83	0,61	2,2%	-0,51	-0,86	3,88	0,47	12,2%	-1,55	-1,40	12,59	0,50	4,0%	-0,56	-0,66	40,03	0,87	2,2%	-0,90	-0,24
8002	29,43	0,28	0,9%	-0,21	-0,59	4,85	0,06	1,2%	-0,09	-0,21	16,58	0,13	0,8%	0,63	0,58	41,08	0,84	2,0%	-0,36	-0,01
8003	31,98	0,22	0,7%	0,11	-0,15	5,04	0,04	0,7%	0,19	0,02	16,01	0,19	1,2%	0,46	0,40	41,87	0,24	0,6%	0,04	0,16
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	86,75	1,71	2,0%	8,36 EG	9,23	200,00	0,00	0,0%	292,32 EE	NA EE	100,00	0,00	0,0%	25,50 EE	NA EE	43,75	0,96	2,2%	1,01	0,57
8007	36,63	1,14	3,1%	0,81	0,64	5,95	0,35	5,9%	1,55	1,13	19,55	0,47	2,4%	1,51	1,50	45,23	2,79	6,2%	1,77 EC	0,89
8008	30,29	0,39	1,3%	2,49 EC	-0,44	4,94	0,02	0,4%	0,04	-0,11	16,18	0,17	1,0%	0,51	0,45	38,78	0,13	0,3%	-1,55	-0,51
8009	36,43	0,98	2,7%	0,78	0,61	5,54	0,47	8,5%	0,93	0,63	13,18	1,67	12,7%	-0,39	-0,48	22,01	1,33	6,1%	-10,18 EG	-4,17
8010	33,87	0,09	0,3%	0,39	0,17	3,93	0,23	5,9%	-1,48	-1,34	13,68	1,85	13,5%	-0,24	-0,33	43,91	0,76	1,7%	1,09	0,60
8011	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	120,00	92,38	77,0%	172,45 EE	NA EE	60,00	46,19	77,0%	13,57 EE	NA EE	40,00	0,00	0,0%	-0,92 EE	NA EE
8012	16,93	3,31	19,6%	-2,15 IG	-2,73	6,03	2,46	40,9%	1,67 EC	1,22	7,46	1,56	20,9%	-2,09	-2,26	46,30	3,66	7,9%	2,32 EC	1,13
8013	36,45	3,33	9,1%	0,78	0,61	5,05	0,43	8,5%	0,20	0,03	12,48	0,58	4,6%	-0,60	-0,70	22,79	0,84	3,7%	-9,78 EG	-4,00
8014	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	5,05	0,02	0,4%	0,21	0,03	17,08	0,15	0,9%	0,78	0,73	43,07	0,30	0,7%	0,66	0,42

Tableau 19b. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 3

De même que pour la moyenne de la population ( $\bar{X}$  et  $\bar{X}^*$ ) et les écarts-type de reproductibilité ( $CV_R$  et  $S_R$ ), les Z-Scores varient en fonction du mode de calcul.

Pour l'étalon 1 le laboratoire 2 présente un Z-Score compris entre 2 et 3 et un Z-Score robuste supérieur à 3 pour le B[a]P. Cependant, ce laboratoire ayant l'habitude de travailler sur des filtres issus des prélèvements bas débit, il se peut que la concentration de cet étalon soit en dehors de sa gamme de linéarité.

Les Z-Scores sont corrects pour le B[a]P pour l'étalon 2. En ce qui concerne l'étalon 3, le laboratoire 2 présente un Z-Score compris entre 2 et 3 pour le B[a]P, et le laboratoire 11 présente un Z-Score supérieur à 3 et un Z-Score robuste compris entre 2 et 3 pour le B[a]P également.

### 5.3 RESULTATS OBTENUS POUR LES EXTRAITS

Comme pour les solutions étalons, il est à signaler que le laboratoire 5 a choisi de ne pas donner de résultats pour les extraits. De plus, certains laboratoires ont préféré donner une valeur globale pour les trois isomères du Benzo-fluoranthène comme stipulé dans le formulaire de consignés.

#### 5.3.1 RESULTATS BRUTS (MOYENNES ET ECART-TYPES DE REPRODUCTIBILITE SUR L'ENSEMBLE DE LA POPULATION)

Les tableaux 20 et 21 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 ( $CV_{rép}$ ).

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Moyenne Population en ng/ml</i>	<i>Ecart-type Population en ng/ml</i>	<i>CVR en %</i>	<i>CV<sub>rép</sub> en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
Benzo(a)anthracène	21,14	9,18	43,4%	5,0%	12
Benzo(a)pyrène	13,49	10,52	78,0%	5,5%	12
Benzo(b)fluoranthène	72,88	20,77	28,5%	3,9%	8
Benzo(j)fluoranthène	39,87	21,48	53,9%	2,0%	5
Benzo(k)fluoranthène	24,14	12,36	51,2%	2,5%	10
BbFBkF BjF	110,48	38,71	35,0%	2,7%	10
Dibenzo(ah)anthracène	24,69	55,94	226,6%	6,0%	12
Indéno(123cd)pyrène	40,37	26,04	64,5%	3,8%	12
Phénanthrène	13,31	6,90	51,8%	2,7%	12

Tableau 20. Résultats bruts obtenus pour l'extrait 1



<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Moyenne Population en ng/ml</i>	<i>Ecart-type Population en ng/ml</i>	<i>CVR en %</i>	<i>CVrép en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
Benzo(a)anthracène	99,58	44,94	45,1%	4,3%	12
Benzo(a)pyrène	93,85	39,39	42,0%	5,4%	12
Benzo(b)fluoranthène	277,54	44,35	16,0%	3,4%	8
Benzo(j)fluoranthène	171,69	92,53	53,9%	1,4%	5
Benzo(k)fluoranthène	94,61	37,79	39,9%	3,0%	10
BbFBkFBjF	469,88	186,81	39,8%	3,6%	10
Dibenzo(ah)anthracène	51,90	65,65	126,5%	5,1%	12
Indéno(123cd)pyrène	177,64	78,83	44,4%	3,9%	12
Phénanthrène	53,16	28,09	52,8%	4,8%	12

*Tableau 21. Résultats bruts obtenus pour l'extrait 2*

Pour le B[a]P seul HAP réglementé, tous les laboratoires ont donné une valeur.

### **5.3.2 MOYENNES GENERALES ET ECARTS-TYPES DE L'ESSAI**

Les tableaux 22 à 25, présentent les **valeurs calculées**, pour chaque substance et chaque extrait étudié, après traitement statistique des données brutes des laboratoires selon les deux traitements statistiques (cf. annexe 5) : tableaux 22 et 24 selon la norme NF ISO 5725-2 et tableaux 23 et 25 selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5.

Pour rappel, les résultats qui sont inférieurs à la limite de détection ont été éliminés par l'avis d'expert et n'ont pas fait l'objet des traitements statistiques.

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>X de référence en ng/ml</b>	<b>S de référence en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Nombre de labos hors aberrants</b>
Benzo(a)anthracène	18,86	9,37	49,7%	2,2%	8
Benzo(a)pyrène	10,51	5,39	51,3%	4,4%	9
Benzo(b)fluoranthène	63,83	10,42	16,3%	1,8%	6
Benzo(j)fluoranthène	44,35	13,46	30,4%	2,5%	4
Benzo(k)fluoranthène	20,88	9,42	45,1%	1,6%	8
BbFBkFBjF	105,09	39,50	37,6%	2,0%	9
Dibenzo(ah)anthracène	3,18	0,84	26,6%	3,6%	5
Indéno(123cd)pyrène	30,97	16,49	53,2%	1,6%	7
Phénanthrène	13,27	6,61	49,8%	3,2%	10

*Tableau 22. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-2) pour l'extrait 1*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Moyenne robuste <math>x^*</math> en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste de la moyenne <math>s^*</math> en ng/ml</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Incertitude type <math>u_x</math> de la valeur assignée en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste <math>w^* = S_r</math> (intra-laboratoire) en %</b>	<b>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math> en %</b>
Benzo(a)anthracène	21,49	10,41	5,0%	3,76	5,4%	48,7%
Benzo(a)pyrène	12,07	6,95	6,0%	2,62	6,4%	57,9%
Benzo(b)fluoranthène	67,52	14,00	3,9%	6,19	5,1%	21,2%
Benzo(j)fluoranthène	44,35	15,27	2,5%	9,54	3,2%	34,5%
Benzo(k)fluoranthène	21,15	10,03	2,8%	4,18	3,3%	47,5%
BbFBkFBjF	108,44	43,90	2,7%	17,35	3,7%	40,6%
Dibenzo(ah)anthracène	7,63	6,96	8,0%	2,90	8,3%	91,5%
Indéno(123cd)pyrène	36,45	18,69	4,5%	7,39	4,5%	51,4%
Phénanthrène	13,27	7,49	3,2%	2,96	4,7%	56,6%

*Tableau 23. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour l'extrait 1*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>X de référence en ng/ml</b>	<b>S de référence en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Nombre de labos hors aberrants</b>
Benzo(a)anthracène	100,08	47,08	47,0%	3,3%	11
Benzo(a)pyrène	89,95	43,03	47,8%	2,2%	9
Benzo(b)fluoranthène	281,64	32,23	11,4%	0,7%	5
Benzo(j)fluoranthène	192,65	43,89	22,8%	1,7%	4
Benzo(k)fluoranthène	82,71	38,59	46,6%	0,6%	6
BbFBkFBjF	414,60	161,36	38,9%	1,4%	8
Dibenzo(ah)anthracène	14,20	4,88	34,4%	3,0%	6
Indéno(123cd)pyrène	168,53	76,10	45,2%	2,7%	11
Phénanthrène	69,83	5,55	7,9%	3,2%	7

*Tableau 24. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-2) pour l'extrait 2*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Moyenne robuste <math>x^*</math> en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste de la moyenne <math>s^*</math> en ng/ml</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Incertitude de type <math>u_x</math> de la valeur assignée en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste <math>w^* = S_r</math> (intra-laboratoire) en %</b>	<b>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math> en %</b>
Benzo(a)anthracène	101,13	50,09	4,3%	18,08	5,5%	49,8%
Benzo(a)pyrène	96,15	40,18	5,4%	14,50	5,6%	42,1%
Benzo(b)fluoranthène	278,92	43,11	3,4%	19,05	3,3%	15,7%
Benzo(j)fluoranthène	192,65	49,77	1,7%	31,11	2,1%	25,9%
Benzo(k)fluoranthène	95,79	42,86	3,0%	16,94	2,9%	44,8%
BbFBkFBjF	464,85	211,84	3,6%	83,74	2,7%	45,6%
Dibenzo(ah)anthracène	29,20	25,10	6,1%	9,92	7,4%	86,2%
Indéno(123cd)pyrène	177,42	89,39	3,9%	32,26	4,1%	50,5%
Phénanthrène	58,62	21,19	5,3%	7,99	6,1%	36,5%

*Tableau 25. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour l'extrait 2*

Comme pour les solutions étalon les résultats issus des deux traitements statistiques peuvent différer.

Les tests statistiques de Grubbs et de Cochran (NF ISO 5725-2) écartent certaines valeurs pour le calcul de la moyenne assignée  $\bar{X}$ . Pour le B[a]P le nombre de laboratoires écartés est de 3 pour les deux extraits. Les écarts-type de reproductibilité varient entre 51 et 48% selon la norme NF ISO 5725-2 ( $CV_R$ ) et entre 58 et 42 % selon l'analyse robuste ( $S_R$ ). Pour les autres HAP le nombre de laboratoires écartés est plus élevé dans le cas de l'extrait 1 du fait de sa plus faible concentration en HAP. C'est pour le DB[a,h]A que les résultats des  $CV_R$  sont beaucoup plus faibles avec l'exploitation statistique selon la norme NF ISO 5725-2, puisqu'elle ne prend pas en compte les laboratoires écartés. Il est à signaler que ce composé est toujours difficile à mesurer compte tenu des faibles concentrations observées dans l'air ambiant par rapport aux autres HAP.

Ces écarts-types sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus pour la solution étalon 3 qui représente une concentration équivalente à l'extrait 1. De plus, les résultats de l'extrait 1 sont plus élevés que ceux obtenus en 2006 sur la même matrice alors que les concentrations étaient équivalentes. Cependant aucune influence vis-à-vis de la méthode d'évaporation ou vis-à-vis du changement de solvant n'a pu être mise en évidence.

Encore une fois, il est important de rappeler que les concentrations des extraits sont relativement faibles pour les laboratoires travaillant sur des filtres prélevés avec des appareils haut débit (8 laboratoires sur 13) mais habituelles pour les laboratoires travaillant sur des filtres issus des prélèvements bas débit.

Les écarts-type de répétabilité intralaboratoire ( $CV_{rép}$ ) sont équivalents voire plus faibles que ceux obtenus pour l'étalon 3 et augmentent au fur et à mesure que les concentrations des HAP diminuent.

### **5.3.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES PAR LES Z-SCORES**

Les tableaux 26 et 27 présentent les résultats obtenus et les valeurs de Z-scores par composé et par participant pour chaque matrice « extrait »

Les règles de marquage utilisées sont présentées dans le tableau 16.

N° Labo	Benzo(a)anthracène					Benzo(a)pyrène					Benzo(b)fluoranthène					Benzo(j)fluoranthène					Benzo(k)fluoranthène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	22,74	0,25	1,1%	0,41	0,12	9,01	0,40	4,5%	-0,28	-0,44	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8002	16,70	0,36	2,1%	-0,23	-0,46	18,20	0,27	1,5%	1,43	0,88	60,03	1,20	2,0%	-0,37	-0,54	54,95	1,16	2,1%	0,79	0,69	18,75	0,33	1,8%	-0,23	-0,24
8003	21,85	0,60	2,7%	0,32	0,03	11,84	0,74	6,2%	0,25	-0,03	65,07	2,26	3,5%	0,12	-0,17	46,59	1,62	3,5%	0,17	0,15	26,52	0,87	3,3%	0,60	0,54
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	34,75	1,26	3,6%	1,70 EC	1,27	42,00	3,56	8,5%	5,85 EC	4,30	117,50	7,33	6,2%	5,15 EC	3,57	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	50,00	0,00	0,0%	3,09 EE	NA EE
8007	34,00	0,51	1,5%	1,62	1,20	14,25	0,37	2,6%	0,69	0,31	79,20	2,66	3,4%	1,47	0,83	51,05	1,57	3,1%	0,50	0,44	35,23	0,99	2,8%	1,52	1,40
8008	16,48	0,62	3,8%	-0,25	-0,48	11,86	0,05	0,4%	0,25	-0,03	64,34	0,32	0,5%	0,05	-0,23	24,82	0,38	1,5%	-1,45	-1,28	22,93	0,15	0,6%	0,22	0,18
8009	6,72	0,14	2,2%	-1,30	-1,42	2,33	0,12	5,1%	-1,52	-1,40	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	7,80	0,04	0,5%	-1,39	-1,33
8010	30,21	6,02	19,9%	1,21 EC	0,84	4,00	0,00	0,0%	-1,21 EE	NA EE	47,13	0,26	0,6%	-1,60	-1,46	4,00	0,00	0,0%	-3,00 EE	NA EE	22,46	0,65	2,9%	0,17	0,13
8011	19,47	2,15	11,0%	0,07 EC	-0,19	9,83	0,47	4,8%	-0,13	-0,32	68,63	9,81	14,3%	0,46 EC	0,08	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	23,30	2,79	12,0%	0,26 EC	0,21
8012	22,57	1,77	7,9%	0,40 EC	0,10	15,69	2,73	17,4%	0,96 EC	0,52	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8013	6,45	0,16	2,5%	-1,32	-1,44	2,35	0,19	7,9%	-1,51	-1,40	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	7,56	0,07	0,9%	-1,41	-1,35
8014	25,92	0,45	1,8%	0,75	0,43	14,90	1,01	6,8%	0,81 IC	0,41	67,24	0,76	1,1%	0,33	-0,02	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	25,77	0,06	0,2%	0,52	0,46

Tableau 26a. Résultats et Z-Scores pour l'extrait 1

N° Labo	BbFBkFBjF					Dibenzo(ah)anthracène					Indéno(123cd)pyrène					Phénanthrène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	107,70	1,92	1,8%	0,07	-0,02	6,18	0,45	7,3%	3,56 EC	-0,21	29,01	0,50	1,7%	-0,12	-0,40	15,03	0,17	1,1%	0,27	0,23
8002	133,73	2,08	1,6%	0,72	0,58	3,25	0,17	5,3%	0,09	-0,63	28,48	0,53	1,9%	-0,15	-0,43	11,35	0,47	4,1%	-0,29	-0,26
8003	138,15	4,71	3,4%	0,84	0,68	5,00	0,00	0,0%	2,16 EE	NA EE	42,50	0,88	2,1%	0,70	0,32	16,71	0,75	4,5%	0,52	0,46
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	120,50	6,35	5,3%	0,39 IC	0,27	200,00	0,00	0,0%	233,38 EE	NA EE	100,00	0,00	0,0%	4,19 EE	NA EE	22,25	0,96	4,3%	1,36	1,20
8007	161,68	4,31	2,7%	1,43	1,21	14,03	0,74	5,3%	12,86 EC	0,92	56,88	2,36	4,2%	1,57 EC	1,09	17,93	0,65	3,6%	0,70	0,62
8008	112,09	0,42	0,4%	0,18	0,08	3,04	0,05	1,7%	-0,16	-0,66	44,40	0,12	0,3%	0,81	0,43	16,05	0,17	1,1%	0,42	0,37
8009	52,46	0,32	0,6%	-1,33	-1,28	2,63	0,07	2,6%	-0,65	-0,72	10,26	0,16	1,6%	-1,26	-1,40	2,08	0,08	3,9%	-1,69	-1,49
8010	69,59	0,91	1,3%	-0,90	-0,89	4,00	0,00	0,0%	0,98 EE	NA EE	4,00	0,00	0,0%	-1,64 EE	NA EE	4,00	0,00	0,0%	-1,40 EE	NA EE
8011	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	26,93	5,31	19,7%	28,17 EC	2,77	49,03	7,09	14,5%	1,10 EC	0,67	20,00	0,00	0,0%	1,02 EE	NA EE
8012	138,55	11,32	8,2%	0,85 EC	0,69	14,51	3,20	22,1%	13,44 EC	0,99	41,80	6,52	15,6%	0,66 EC	0,29	16,86	1,06	6,3%	0,54	0,48
8013	49,94	0,71	1,4%	-1,40	-1,33	2,41	0,12	4,9%	-0,91	-0,75	10,10	0,19	1,9%	-1,27	-1,41	2,08	0,04	2,0%	-1,69	-1,49
8014	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	4,56	0,16	3,5%	1,64	-0,44	52,01	0,92	1,8%	1,28	0,83	12,40	0,13	1,1%	-0,13	-0,12

Tableau 26b. Résultats et Z-Scores pour l'extrait 1

N° Labo	Benzo(a)anthracène					Benzo(a)pyrène					Benzo(b)fluoranthène					Benzo(j)fluoranthène					Benzo(k)fluoranthène			
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores
8001	121,18	8,16	6,7%	0,45	0,40	73,78	2,92	4,0%	-0,38	-0,56	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE
8002	85,85	0,35	0,4%	-0,30	-0,30	129,25	1,50	1,2%	0,91	0,82	247,75	0,50	0,2%	-1,05	-0,72	239,75	1,50	0,6%	1,07	0,95	83,25	0,40	0,5%	0,01
8003	115,74	3,85	3,3%	0,33	0,29	101,68	2,60	2,6%	0,27	0,14	289,66	9,46	3,3%	0,25 EC	0,25	199,09	6,46	3,2%	0,15 IC	0,13	122,29	3,98	3,3%	1,03 EC
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE
8006	57,75	7,50	13,0%	-0,90	-0,87	85,25	17,59	20,6%	-0,11 EC	-0,27	190,00	13,98	7,4%	-2,84 EC	-2,06	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	73,50	6,86	9,3%	-0,24 EC
8007	161,50	2,41	1,5%	1,30	1,21	116,63	3,37	2,9%	0,62	0,51	324,63	5,06	1,6%	1,33	1,06	198,18	2,40	1,2%	0,13	0,11	147,58	2,33	1,6%	1,68 EC
8008	104,94	2,62	2,5%	0,10	0,08	95,76	1,26	1,3%	0,13	-0,01	290,58	3,85	1,3%	0,28	0,27	133,58	2,24	1,7%	-1,35	-1,19	106,20	0,65	0,6%	0,61
8009	23,48	0,04	0,2%	-1,63	-1,55	23,55	0,78	3,3%	-1,54	-1,81	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	35,56	0,32	0,9%	-1,22
8010	126,67	1,04	0,8%	0,56	0,51	99,17	0,10	0,1%	0,21	0,08	251,22	0,08	0,0%	-0,94	-0,64	4,00	0,00	0,0%	-4,30 EE	NA EE	118,14	0,17	0,1%	0,92
8011	107,68	16,98	15,8%	0,16 EC	0,13	95,00	11,88	12,5%	0,12 EC	-0,03	319,25	40,93	12,8%	1,17 EC	0,94	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	118,25	14,52	12,3%	0,92 EC
8012	135,31	8,44	6,2%	0,75	0,68	139,05	16,85	12,1%	1,14 EC	1,07	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE
8013	23,54	0,04	0,2%	-1,63	-1,55	23,34	0,37	1,6%	-1,55	-1,81	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	35,71	0,34	1,0%	-1,22
8014	144,92	1,87	1,3%	0,95	0,87	146,45	4,72	3,2%	1,31 IC	1,25	294,05	1,70	0,6%	0,38	0,35	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	117,42	0,70	0,6%	0,90

Tableau 27a. Résultats et Z-Scores pour l'extrait 2

N° Labo	BbFBkFBjF					Dibenzo(ah)anthracène					Indéno(123cd)pyrène					Phénanthrène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	445,73	7,67	1,7%	0,19	-0,09	28,61	2,06	7,2%	2,96 EC	-0,02	148,91	10,14	6,8%	-0,26	-0,32	60,81	4,48	7,4%	-1,63 IC	0,10
8002	570,75	1,97	0,3%	0,01	0,50	14,90	0,45	3,1%	0,14	-0,57	139,75	0,50	0,4%	-0,38	-0,42	65,63	0,76	1,2%	-0,76	0,33
8003	611,03	17,52	2,9%	1,22 IC	0,69	18,13	0,74	4,1%	0,81	-0,44	215,07	7,43	3,5%	0,61	0,42	69,08	1,85	2,7%	-0,14	0,49
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	254,75	54,66	21,5%	-0,99 EC	-0,99	200,00	0,00	0,0%	38,09 EE	NA EE	124,25	11,93	9,6%	-0,58 IC	-0,59	39,00	6,48	16,6%	-5,56 EC	-0,93
8007	674,10	7,08	1,1%	1,61	0,99	63,40	2,73	4,3%	10,09 EC	1,36	263,83	3,48	1,3%	1,25	0,97	77,40	1,80	2,3%	1,36	0,89
8008	530,37	5,79	1,1%	-0,48	0,31	15,76	0,73	4,6%	0,32	-0,54	226,06	2,00	0,9%	0,76	0,54	72,03	1,22	1,7%	0,40	0,63
8009	231,17	1,71	0,7%	-1,14	-1,10	8,20	0,19	2,3%	-1,23	-0,84	45,55	0,44	1,0%	-1,62	-1,48	9,17	0,14	1,5%	-10,94 EG	-2,33
8010	369,36	0,25	0,1%	-0,28	-0,45	4,00	0,00	0,0%	-2,09 EE	NA EE	172,48	0,52	0,3%	0,05	-0,06	4,00	0,00	0,0%	-11,87 EE	NA EE
8011	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	169,75	39,95	23,5%	31,89 EC	5,60	275,25	47,77	17,4%	1,40 EC	1,09	63,33	10,53	16,6%	-1,17 EC	0,22
8012	730,32	48,48	6,6%	1,96 EC	1,25	47,96	3,60	7,5%	6,92 EC	0,75	213,88	7,06	3,3%	0,60	0,41	74,57	4,28	5,7%	0,85	0,75
8013	230,94	0,86	0,4%	-1,14	-1,10	8,41	0,02	0,3%	-1,19	-0,83	46,10	0,41	0,9%	-1,61	-1,47	9,08	0,09	1,0%	-10,95 EG	-2,34
8014	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	19,78	0,78	3,9%	1,14	-0,38	257,98	4,23	1,6%	1,18	0,90	69,29	0,88	1,3%	-0,10	0,50

Tableau 27b. Résultats et Z-Scores pour l'extrait 2



Pour le B[a]P le laboratoire 6 présente un Z-Score et un Z-Score robuste supérieur à 3.

## 5.4 RESULTATS DES FILTRES

Tous les laboratoires ont rendu des résultats pour les filtres. De plus, certains laboratoires ont préféré donner une valeur globale pour les trois isomères du Benzo-fluoranthène comme stipulé dans le formulaire de consignes.

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

Les tableaux 28 et 31 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 ( $CV_{rép}$ ).

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Moyenne Population en ng/ml</b>	<b>Ecart-type Population en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CV<sub>rép</sub> en %</b>	<b>Nombre de labos avec mesures</b>
Benzo(a)anthracène	10,76	13,77	128,0%	7,5%	13
Benzo(a)pyrène	14,25	16,54	116,1%	6,2%	13
Benzo(b)fluoranthène	31,88	25,00	78,4%	4,7%	9
Benzo(j)fluoranthène	14,11	8,77	62,2%	7,5%	6
Benzo(k)fluoranthène	13,06	12,37	94,7%	4,3%	11
BbFBkFBjF	54,64	18,90	34,6%	6,9%	10
Dibenzo(ah)anthracène	21,65	59,26	273,7%	7,2%	11
Indéno(123cd)pyrène	19,25	17,70	91,9%	8,0%	13
Phénanthrène	11,39	11,56	101,6%	6,3%	11

Tableau 28. Résultats bruts obtenus pour le filtre 1

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Moyenne Population en ng/ml</b>	<b>Ecart-type Population en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CV<sub>rép</sub> en %</b>	<b>Nombre de labos avec mesures</b>
Benzo(a)anthracène	72,39	14,81	20,5%	3,9%	13
Benzo(a)pyrène	101,10	22,42	22,2%	5,7%	13
Benzo(b)fluoranthène	165,71	44,40	26,8%	1,4%	9
Benzo(j)fluoranthène	87,42	53,10	60,7%	3,7%	6
Benzo(k)fluoranthène	61,29	9,51	15,5%	5,6%	11
BbFBkFBjF	328,88	69,19	21,0%	2,9%	10
Dibenzo(ah)anthracène	31,97	56,44	176,5%	4,5%	12
Indéno(123cd)pyrène	110,02	25,94	23,6%	4,1%	13
Phénanthrène	28,53	15,53	54,5%	5,4%	12

Tableau 29. Résultats bruts obtenus pour le filtre 2

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Moyenne Population en ng/ml</b>	<b>Ecart-type Population en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Nombre de labos avec mesures</b>
Benzo(a)anthracène	75,27	12,04	16,0%	5,0%	13
Benzo(a)pyrène	135,18	24,38	18,0%	4,5%	13
Benzo(b)fluoranthène	207,18	37,27	18,0%	2,0%	9
Benzo(j)fluoranthène	103,74	61,36	59,1%	5,2%	6
Benzo(k)fluoranthène	78,12	10,95	14,0%	3,9%	11
BbFBkFBjF	430,88	97,92	22,7%	2,2%	10
Dibenzo(ah)anthracène	41,58	54,11	130,1%	4,5%	13
Indéno(123cd)pyrène	144,18	27,40	19,0%	5,0%	13
Phénanthrène	45,47	18,56	40,8%	4,0%	12

Tableau 30. Résultats bruts obtenus pour le filtre 3

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Moyenne Population en ng/ml</b>	<b>Ecart-type Population en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Nombre de labos avec mesures</b>
Benzo(a)anthracène	12,11	12,76	105,3%	6,9%	12
Benzo(a)pyrène	15,39	17,46	113,4%	8,0%	13
Benzo(b)fluoranthène	37,09	27,12	73,1%	3,1%	8
Benzo(j)fluoranthène	15,72	9,29	59,1%	7,2%	5
Benzo(k)fluoranthène	14,92	13,32	89,3%	4,5%	9
BbFBkFBjF	61,38	19,42	31,6%	5,4%	10
Dibenzo(ah)anthracène	22,08	59,20	268,1%	5,5%	11
Indéno(123cd)pyrène	21,76	23,85	109,6%	8,2%	12
Phénanthrène	16,05	13,07	81,4%	6,3%	11

Tableau 31. Résultats bruts obtenus pour le filtre 4

Pour le B[a]P seul HAP réglementé, tous les laboratoires ont donné une valeur.

#### 5.4.2 MOYENNES GENERALES ET ECARTS-TYPES DE L'ESSAI

Les tableaux 32 à 39, présentent les **valeurs calculées**, pour chaque substance et chaque filtre étudié, après traitement statistique des données brutes des laboratoires selon les deux traitements statistiques (cf. annexe 5) : tableaux 32, 34, 36 et 38 selon la norme NF ISO 5725-2 et tableaux 33, 35, 37 et 39 selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5.

Pour rappel, les résultats qui sont inférieurs à la limite de détection ont été éliminés par l'avis d'expert et n'ont pas fait l'objet des traitements statistiques.

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>X de référence en ng/ml</b>	<b>S de référence en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Nombre de labos hors aberrants</b>
Benzo(a)anthracène	7,44	1,69	22,7%	5,3%	10
Benzo(a)pyrène	10,63	3,44	32,3%	4,8%	10
Benzo(b)fluoranthène	23,64	4,10	17,4%	4,9%	8
Benzo(j)fluoranthène	16,13	8,10	50,2%	9,0%	5
Benzo(k)fluoranthène	8,58	1,17	13,6%	2,3%	7
BbFBkFBjF	52,68	19,74	37,5%	9,8%	10
Dibenzo(ah)anthracène	2,09	0,62	29,8%	7,9%	4
Indéno(123cd)pyrène	17,31	4,76	27,5%	7,1%	10
Phénanthrène	15,66	12,66	80,9%	4,2%	7

Tableau 32. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-2) pour le filtre 1

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Moyenne robuste <math>\bar{x}^*</math> en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste de la moyenne <math>s^*</math> en ng/ml</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Incertitude type <math>u_x</math> de la valeur assignée en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste <math>w^* = S_r</math> (intra-laboratoire) en %</b>	<b>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math> en %</b>
Benzo(a)anthracène	7,65	2,52	7,5%	0,87	8,3%	33,7%
Benzo(a)pyrène	10,65	4,53	6,2%	1,57	6,7%	42,9%
Benzo(b)fluoranthène	24,70	5,65	4,7%	2,36	7,7%	23,8%
Benzo(j)fluoranthène	16,13	9,18	9,0%	5,13	9,0%	57,4%
Benzo(k)fluoranthène	9,12	1,70	5,3%	0,71	4,4%	19,1%
BbFBkFBjF	51,88	13,99	6,9%	5,53	8,1%	27,9%
Dibenzo(ah)anthracène	2,15	1,55	12,0%	0,73	19,4%	74,0%
Indéno(123cd)pyrène	17,31	7,09	8,7%	2,56	10,5%	42,0%
Phénanthrène	11,33	9,94	7,9%	4,14	5,4%	87,9%

Tableau 33. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le filtre 1

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>X de référence en ng/ml</b>	<b>S de référence en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Nombre de labos hors aberrants</b>
Benzo(a)anthracène	69,66	14,82	21,3%	2,2%	10
Benzo(a)pyrène	104,12	20,46	19,7%	4,1%	12
Benzo(b)fluoranthène	152,08	18,49	12,2%	1,3%	8
Benzo(j)fluoranthène	104,11	37,90	36,4%	4,4%	5
Benzo(k)fluoranthène	60,61	7,20	11,9%	1,1%	7
BbFBkFBjF	320,07	80,08	25,0%	2,3%	8
Dibenzo(ah)anthracène	10,76	2,52	23,4%	5,5%	7
Indéno(123cd)pyrène	112,68	27,37	24,3%	2,5%	11
Phénanthrène	28,38	13,21	46,6%	5,1%	10

Tableau 34. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-2) pour le filtre 2

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Moyenne robuste <math>x^*</math> en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste de la moyenne <math>s^*</math> en ng/ml</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Incertitude type <math>u_x</math> de la valeur assignée en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste <math>w^* = S_r</math> (intra-laboratoire) en %</b>	<b>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math> en %</b>
Benzo(a)anthracène	72,39	16,80	3,9%	5,82	4,2%	23,5%
Benzo(a)pyrène	101,10	25,42	5,7%	8,81	6,2%	25,7%
Benzo(b)fluoranthène	156,96	24,85	1,4%	10,36	1,7%	15,9%
Benzo(j)fluoranthène	104,11	42,98	4,4%	24,03	5,0%	41,5%
Benzo(k)fluoranthène	60,93	9,96	5,6%	3,75	4,6%	16,8%
BbFBkFBjF	328,88	78,46	2,9%	31,01	3,3%	24,0%
Dibenzo(ah)anthracène	13,19	10,07	5,5%	3,98	7,5%	76,6%
Indéno(123cd)pyrène	109,69	28,69	4,1%	9,95	4,1%	26,4%
Phénanthrène	30,39	16,10	5,9%	6,07	6,5%	53,3%

Tableau 35. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le filtre 2

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>X de référence en ng/ml</b>	<b>S de référence en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Nombre de labos hors aberrants</b>
Benzo(a)anthracène	74,45	12,85	17,3%	3,4%	11
Benzo(a)pyrène	135,18	24,38	18,0%	4,5%	13
Benzo(b)fluoranthène	207,18	37,27	18,0%	2,0%	9
Benzo(j)fluoranthène	123,69	41,49	33,5%	6,2%	5
Benzo(k)fluoranthène	79,81	9,92	12,4%	2,5%	10
BbFBkFBjF	421,51	100,18	23,8%	2,2%	10
Dibenzo(ah)anthracène	15,86	3,70	23,3%	3,7%	8
Indéno(123cd)pyrène	143,99	29,25	20,3%	2,4%	11
Phénanthrène	48,51	14,36	29,6%	3,3%	10

*Tableau 36. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-2) pour le filtre 3*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Moyenne robuste <math>x^*</math> en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste de la moyenne <math>s^*</math> en ng/ml</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Incertitu de type <math>u_x</math> de la valeur assignée en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste <math>w^* = S_r</math> (intra-laboratoire) en %</b>	<b>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math> en %</b>
Benzo(a)anthracène	75,27	13,65	5,0%	4,73	5,9%	18,8%
Benzo(a)pyrène	135,18	27,65	4,5%	9,58	5,9%	21,1%
Benzo(b)fluoranthène	202,53	25,99	2,0%	10,83	2,8%	13,1%
Benzo(j)fluoranthène	123,69	47,05	6,2%	26,30	6,5%	38,5%
Benzo(k)fluoranthène	78,12	12,41	3,9%	4,68	4,4%	16,3%
BbFBkFBjF	430,88	111,05	2,2%	43,89	2,7%	25,9%
Dibenzo(ah)anthracène	23,61	15,65	5,3%	5,90	8,1%	66,7%
Indéno(123cd)pyrène	144,18	31,07	5,0%	10,77	4,3%	21,9%
Phénanthrène	49,71	14,63	4,4%	5,51	5,4%	29,8%

*Tableau 37. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le filtre 3*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>X de référence en ng/ml</b>	<b>S de référence en ng/ml</b>	<b>CVR en %</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Nombre de labos hors aberrants</b>
Benzo(a)anthracène	6,78	1,76	26,0%	3,7%	8
Benzo(a)pyrène	11,24	2,19	19,5%	6,9%	10
Benzo(b)fluoranthène	27,53	2,29	8,3%	3,3%	7
Benzo(j)fluoranthène	18,65	7,61	40,8%	9,0%	4
Benzo(k)fluoranthène	9,82	0,91	9,3%	1,0%	5
BbFBkFBjF	54,69	9,02	16,5%	4,1%	7
Dibenzo(ah)anthracène	1,78	0,16	9,2%	6,7%	4
Indéno(123cd)pyrène	18,16	4,60	25,3%	8,5%	9
Phénanthrène	13,16	10,61	80,6%	1,0%	5

*Tableau 38. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-2) pour le filtre 4*

<b>Substances ou Paramètres</b>	<b>Moyenne robuste <math>x^*</math> en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste de la moyenne <math>s^*</math> en ng/ml</b>	<b>CVrép en %</b>	<b>Incertitude type <math>u_x</math> de la valeur assignée en ng/ml</b>	<b>Ecart-type robuste <math>w^* = S_r</math> (intralaboratoire) en %</b>	<b>Ecart-type de reproductibilité <math>S_R</math> en %</b>
Benzo(a)anthracène	7,75	2,59	7,5%	0,98	7,8%	34,1%
Benzo(a)pyrène	11,65	3,56	8,0%	1,24	9,9%	31,8%
Benzo(b)fluoranthène	28,24	3,31	3,1%	1,46	4,8%	12,4%
Benzo(j)fluoranthène	18,65	8,63	9,0%	5,40	8,7%	46,9%
Benzo(k)fluoranthène	10,02	1,12	5,0%	0,50	5,2%	12,1%
BbFBkFBjF	57,81	11,85	5,4%	4,68	5,5%	21,0%
Dibenzo(ah)anthracène	2,05	1,49	9,2%	0,70	12,7%	73,6%
Indéno(123cd)pyrène	17,13	6,14	8,5%	2,43	9,7%	36,8%
Phénanthrène	16,91	14,11	7,0%	5,58	4,3%	83,5%

*Tableau 39. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le filtre 4*

Une fois de plus les résultats obtenus avec les deux traitements statistiques présentent des résultats différents.

Pour le B[a]P le nombre de laboratoires écartés par les tests statistiques de Grubbs et de Cochran (NF ISO 5725-2) est compris entre 1 et 3 voire aucun laboratoire écarté pour le filtre 3. Le nombre de laboratoires écartés est anti-corrélé au niveau de concentration du B[a]P dans les filtres. De même, les écarts-types de reproductibilité varient entre 18 et 32% selon la norme NF ISO 5725-2 ( $CV_R$ ) et entre 21 et 46 % selon l'analyse robuste ( $S_R$ ).

Les  $CV_R$  obtenus avec le traitement statistique ne tenant pas compte des laboratoires écartés (NF ISO 5725-2) sont plus faibles et respectent les 50% d'incertitude imposés par la directive pour les filtres 2, 3 et 4, alors qu'en utilisant le traitement robuste des résultats, seulement pour le filtre 2 les incertitudes imposées par la directive sont respectées. De plus, seulement dans le cas du filtre 4 un laboratoire travaillant sur des filtres issus des prélèvements bas débit a été écarté par le traitement statistique (test de Cochran).

Ces écarts sont inférieurs à ceux obtenus pour les extraits alors que les concentrations étaient équivalentes, contrairement à ce quoi on pouvait s'attendre. En comparaison avec les étalons, les coefficients de reproductibilité sont légèrement supérieurs. Malgré ces résultats surprenants, puisque lors de l'analyse des extraits les manipulations et les étapes de traitement sont moindres, il est à signaler une bonne maîtrise des laboratoires de la chaîne analytique complète, depuis l'extraction jusqu'à l'analyse.

Cependant, comme pour les matrices précédentes, il est important de rappeler, que les concentrations des filtres sont relativement faibles pour les laboratoires travaillant sur des filtres prélevés avec des appareils haut débit mais habituelles pour les laboratoires travaillant sur des filtres issus des prélèvements bas débit.

Les écarts-type de répétabilité intralaboratoire ( $CV_{rép}$ ) sont équivalents voire plus faibles que ceux obtenus pour l'étalon 3 et sont plus élevés lorsque les concentrations des HAP sont plus faibles.

#### **5.4.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES PAR LES Z-SCORES**

Les tableaux 40 et 41 présentent les résultats obtenus et les valeurs de Z-scores par composé et par participant pour chaque matrice « filtre »

Les règles de marquage utilisées sont présentées dans le tableau 16.

N° Labo	Benzo(a)anthracène					Benzo(a)pyrène					Benzo(b)fluoranthène					Benzo(j)fluoranthène					Benzo(k)fluoranthène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	9,42	0,65	6,9%	1,18	0,70	8,92	0,68	7,6%	-0,50	-0,38	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8002	8,03	0,13	1,6%	0,35	0,15	13,63	0,15	1,1%	0,87	0,66	26,98	0,10	0,00	0,81	0,40	29,60	1,17	3,9%	1,66 IG	1,47	8,58	0,10	1,1%	-0,01	-0,32
8003	8,17	0,66	8,1%	0,43	0,20	12,39	0,93	7,5%	0,51	0,38	26,38	2,25	0,09	0,67	0,30	17,81	0,89	5,0%	0,21 IG	0,18	10,29	0,79	7,7%	1,47 EC	0,69
8005	6,63	0,20	3,0%	-0,48	-0,41	9,60	0,18	1,8%	-0,30	-0,23	18,21	0,31	0,02	-1,32	-1,15	12,01	2,12	17,6%	-0,51	-0,45	7,22	0,22	3,0%	-1,17	-1,11
8006	55,75	1,26	2,3%	28,64 EC	19,11	67,50	1,00	1,5%	16,54 EG	12,56	97,75	2,99	0,03	18,06 EG	12,92	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	50,00	0,00	0,0%	35,52 EE	NA EE
8007	7,28	0,86	11,8%	-0,10	-0,15	10,35	0,44	4,2%	-0,08	-0,07	19,25	2,26	0,12	-1,07	-0,96	10,33	0,65	6,3%	-0,72	-0,63	10,00	0,00	0,0%	1,22 EE	NA EE
8008	5,25	0,50	9,6%	-1,30	-0,95	11,07	0,02	0,2%	0,13	0,09	24,30	0,41	0,02	0,16	-0,07	10,91	1,31	12,0%	-0,64	-0,57	8,42	0,06	0,7%	-0,14	-0,41
8009	6,53	0,11	1,7%	-0,54	-0,45	7,98	0,13	1,7%	-0,77	-0,59	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	8,93	0,18	2,0%	0,30	-0,11
8010	9,79	3,41	34,9%	1,39 EC	0,85	11,45	2,97	25,9%	0,24 EC	0,18	27,47	2,66	0,10	0,93	0,49	4,00	0,00	0,0%	-1,50 EE	NA EE	13,34	3,17	23,8%	4,08 EC	2,48
8011	6,60	0,45	6,9%	-0,50	-0,42	8,75	0,68	7,8%	-0,55	-0,42	19,08	0,88	0,05	-1,11	-1,00	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	7,38	0,38	5,1%	-1,04	-1,02
8012	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	-4,41 EG	-3,04	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	-3,09 EG	-2,35	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8013	5,75	0,11	1,9%	-1,00	-0,76	5,62	0,61	10,8%	-1,46	-1,11	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	8,83	0,31	3,5%	0,21	-0,17
8014	10,75	0,11	1,0%	1,96	1,23	18,01	0,87	4,9%	2,15	1,62	27,46	0,15	0,01	0,93	0,49	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	10,74	0,09	0,8%	1,85	0,95

Tableau 40a. Résultats et Z-Scores pour le filtre 1



N° Labo	BbFBkFBjF					Dibenzo(ah)anthracène					Indéno(123cd)pyrène					Phénanthrène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	38,43	2,81	7,3%	-0,72	-0,96	2,71	30,1%	11,1%	0,99	0,36	11,85	0,25	2,1%	-1,15	-0,77	16,72	0,63	3,8%	0,08	0,54
8002	65,15	1,05	1,6%	0,27	0,95	1,35	5,8%	4,3%	-1,19	-0,52	16,33	0,10	0,6%	-0,21	-0,14	23,40	0,18	0,8%	0,61	1,21
8003	54,48	3,90	7,2%	0,09	0,19	2,50	0,0%	0,0%	0,66 EE	NA EE	23,34	2,00	8,6%	1,27	0,85	7,68	0,62	8,1%	-0,63	-0,37
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	12,54	0,14	1,1%	-1,00	-0,67	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	100,50	4,80	4,8%	2,42	3,48	200,00	0,0%	0,0%	317,93 EE	NA EE	73,25	17,91	24,5%	11,75 EC	7,89	40,50	0,58	1,4%	1,96	2,93
8007	37,63	4,13	11,0%	-0,76	-1,02	10,00	0,0%	0,0%	12,71 EE	NA EE	16,60	2,07	12,5%	-0,15	-0,10	5,00	0,00	0,0%	-0,84 EE	NA EE
8008	43,63	1,12	2,6%	-1,09	-0,59	1,82	8,2%	4,5%	-0,44	-0,22	20,43	0,24	1,2%	0,66	0,44	6,71	0,07	1,0%	-0,71	-0,47
8009	60,70	1,53	2,5%	0,41	0,63	2,49	29,3%	11,8%	0,64	0,22	14,56	1,80	12,4%	-0,58	-0,39	7,61	0,37	4,8%	-0,64	-0,37
8010	40,81	5,26	12,9%	-0,60	-0,79	4,00	0,0%	0,0%	3,07 EE	NA EE	4,00	0,00	0,0%	-2,79 EE	NA EE	4,00	0,00	0,0%	-0,92 EE	NA EE
8011	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	11,05	148,9%	13,5%	14,39 EC	5,73	16,85	2,96	17,6%	-0,10 IC	-0,06	6,65	2,24	33,7%	-0,71 EC	-0,47
8012	45,75	7,14	15,6%	-0,35	-0,44	0,00	0,0%	Pb. Moy.=0	-3,36 EG	-1,39	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	-3,63 EG	-2,44	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	-1,24 EG	-1,14
8013	59,36	1,87	3,1%	0,34	0,54	2,23	59,6%	26,7%	0,23 EC	0,05	14,01	1,70	12,1%	-0,69	-0,46	6,97	0,68	9,8%	-0,69	-0,44
8014	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	26,55	0,79	3,0%	1,94	1,30	NA	NA	NA	NA EE	NA EE

Tableau 40b. Résultats et Z-Scores pour le filtre 1

N° Labo	Benzo(a)anthracène					Benzo(a)pyrène					Benzo(b)fluoranthène					Benzo(j)fluoranthène					Benzo(k)fluoranthène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	73,54	2,13	2,9%	0,26	0,07	72,58	1,82	2,5%	-1,54	-1,12	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8002	62,18	1,42	2,3%	-0,51	-0,61	112,75	2,87	2,5%	0,42	0,46	150,00	2,94	2,0%	-0,11	-0,28	165,25	4,57	2,8%	1,61	1,42	54,90	0,98	1,8%	-0,79	-0,61
8003	65,84	1,03	1,6%	-0,26	-0,39	96,28	1,73	1,8%	-0,38	-0,19	159,41	0,92	0,6%	0,40	0,10	105,92	3,77	3,6%	0,05	0,04	65,53	0,47	0,7%	0,68	0,46
8005	56,80	0,99	1,7%	-0,87	-0,93	77,10	1,57	2,0%	-1,32	-0,94	117,96	1,51	1,3%	-1,85	-1,57	76,82	8,29	10,8%	-0,72 IC	-0,64	49,94	0,60	1,2%	-1,48	-1,10
8006	96,25	4,79	5,0%	1,79 EC	1,42	133,25	3,50	2,6%	1,42	1,26	274,75	6,75	2,5%	6,63 EC	4,74	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	55,75	11,50	20,6%	-0,67 EC	-0,52
8007	94,45	1,17	1,2%	1,67	1,31	114,20	4,62	4,0%	0,49	0,52	170,90	3,14	1,8%	1,02	0,56	103,93	1,73	1,7%	0,00	0,00	79,85	2,33	2,9%	2,67 EC	1,90
8008	47,88	1,68	3,5%	-1,47	-1,46	91,95	0,28	0,3%	-0,60	-0,36	155,64	1,51	1,0%	0,19	-0,05	68,63	2,27	3,3%	-0,94	-0,83	57,25	0,32	0,6%	-0,47	-0,37
8009	71,42	0,66	0,9%	0,12	-0,06	121,40	7,58	6,2%	0,84	0,80	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	62,36	0,44	0,7%	0,24	0,14
8010	72,46	8,06	11,1%	0,19 EC	0,00	84,78	8,03	9,5%	-0,95	-0,64	147,83	1,54	1,0%	-0,23	-0,37	4,00	0,00	0,0%	-2,64 EE	NA EE	66,70	4,50	6,7%	0,85 EC	0,58
8011	67,60	3,17	4,7%	-0,14 IC	-0,29	64,83	16,19	25,0%	-1,92 EC	-1,43	138,38	2,58	1,9%	-0,74	-0,75	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	47,65	11,13	23,3%	-1,80 EC	-1,33
8012	75,75	9,29	12,3%	0,41 EC	0,20	104,00	10,23	9,8%	-0,01 IC	0,11	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8013	63,06	1,29	2,0%	-0,45	-0,56	105,94	4,39	4,1%	0,09	0,19	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	62,63	1,48	2,4%	0,28 IC	0,17
8014	93,88	1,28	1,4%	1,63	1,28	135,25	4,64	3,4%	1,52	1,34	176,56	1,61	0,9%	1,32	0,79	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	71,65	0,47	0,7%	1,53	1,08

Tableau 41a. Résultats et Z-Scores pour le filtre 2

N° Labo	BbFBkFBjF					Dibenzo(ah)anthracène					Indéno(123cd)pyrène					Phénanthrène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	244,17	9,01	3,7%	-0,95	-1,08	14,69	0,48	3,3%	1,56	0,15	75,63	1,78	2,3%	-1,35	-1,19	31,16	2,36	7,6%	0,21	0,05
8002	370,15	7,62	2,1%	-0,89	0,53	8,33	0,48	5,8%	-0,97	-0,48	86,05	1,32	1,5%	-0,97	-0,82	48,08	1,83	3,8%	1,49	1,10
8003	330,88	2,97	0,9%	0,13	0,03	9,97	0,86	8,7%	-0,31	-0,32	129,65	1,52	1,2%	0,62	0,70	21,86	1,11	5,1%	-0,49	-0,53
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	7,94	0,24	3,1%	-1,12	-0,52	74,56	1,76	2,4%	-1,39	-1,22	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	315,75	13,05	4,1%	-0,05	-0,17	200,00	0,00	0,0%	75,21 EE	NA EE	130,75	4,92	3,8%	0,66	0,73	50,75	2,63	5,2%	1,69	1,26
8007	360,45	8,68	2,4%	0,50	0,40	29,85	1,51	5,1%	7,59 EG	1,66	142,30	5,44	3,8%	1,08	1,14	18,63	0,38	2,0%	-0,74	-0,73
8008	281,51	1,83	0,6%	-1,11 EC	-0,60	13,53	0,31	2,3%	1,10	0,03	121,76	1,25	1,0%	0,33	0,42	38,16	0,78	2,0%	0,74	0,48
8009	425,24	14,67	3,4%	1,31	1,23	10,16	1,31	12,9%	-0,24	-0,30	115,46	4,19	3,6%	0,10	0,20	25,05	1,72	6,9%	-0,25	-0,33
8010	214,53	3,17	1,5%	-1,32	-1,46	4,00	0,00	0,0%	-2,69 EE	NA EE	101,52	11,38	11,2%	-0,41 EC	-0,28	4,00	0,00	0,0%	-1,85 EE	NA EE
8011	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	74,45	4,09	5,5%	25,31 EC	6,09	113,63	1,85	1,6%	0,03	0,14	15,23	0,39	2,5%	-1,00	-0,94
8012	325,50	28,90	8,9%	0,07 EC	-0,04	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	-4,28 EG	-1,31	89,25	12,97	14,5%	-0,86 EC	-0,71	50,50	7,19	14,2%	1,67 EC	1,25
8013	420,60	4,66	1,1%	1,26	1,17	10,71	0,29	2,7%	-0,02	-0,25	92,65	3,76	4,1%	-0,73	-0,59	14,45	1,94	13,5%	-1,05	-0,99
8014	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	157,09	2,77	1,8%	1,62	1,65	20,41	0,49	2,4%	-0,60	-0,62

Tableau 41b. Résultats et Z-Scores pour le filtre 2

N° Labo	Benzo(a)anthracène					Benzo(a)pyrène					Benzo(b)fluoranthène					Benzo(j)fluoranthène					Benzo(k)fluoranthène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	76,89	2,74	3,6%	0,19	0,12	98,08	3,31	3,4%	-1,52	-1,34	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8002	62,95	0,79	1,3%	-0,90	-0,90	146,75	1,71	1,2%	0,47	0,42	193,00	1,83	0,9%	-0,38	-0,37	191,25	3,20	1,7%	1,63	1,44	67,25	0,50	0,7%	-1,27	-0,88
8003	68,32	1,39	2,0%	-0,48	-0,51	127,08	1,13	0,9%	-0,33	-0,29	207,00	2,44	1,2%	0,00	0,17	127,89	6,39	5,0%	0,10	0,09	80,84	1,28	1,6%	0,10	0,22
8005	58,32	0,82	1,4%	-1,26	-1,24	104,74	1,49	1,4%	-1,25	-1,10	155,34	1,14	0,7%	-1,39	-1,82	89,06	13,95	15,7%	-0,83 IC	-0,74	64,20	0,77	1,2%	-1,57	-1,12
8006	93,00	5,77	6,2%	1,44	1,30	149,75	5,38	3,6%	0,60	0,53	291,50	7,23	2,5%	2,26	3,42	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	61,25	10,81	17,7%	-1,87 EC	-1,36
8007	92,48	3,80	4,1%	1,40	1,26	140,08	7,85	5,6%	0,20	0,18	207,08	9,11	4,4%	0,00	0,17	119,50	4,86	4,1%	-0,10	-0,09	91,48	5,21	5,7%	1,18	1,08
8008	61,71	2,37	3,8%	-0,99	-0,99	124,43	0,45	0,4%	-0,44	-0,39	200,65	1,46	0,7%	-0,18	-0,07	90,74	4,36	4,8%	-0,79	-0,70	78,73	0,38	0,5%	-0,11	0,05
8009	69,37	4,32	6,2%	-0,40	-0,43	167,35	5,18	3,1%	1,32	1,16	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	79,09	1,37	1,7%	-0,07	0,08
8010	84,26	13,01	15,4%	0,76 EC	0,66	125,60	12,80	10,2%	-0,39	-0,35	213,84	1,57	0,7%	0,18	0,43	4,00	0,00	0,0%	-2,88 EE	NA EE	93,20	3,07	3,3%	1,35	1,21
8011	69,18	1,44	2,1%	-0,41	-0,45	104,88	11,27	10,7%	-1,24	-1,10	177,35	10,67	6,0%	-0,80 IC	-0,97	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	71,05	5,69	8,0%	-0,88 IC	-0,57
8012	75,25	9,18	12,2%	0,06 EC	0,00	132,00	12,52	9,5%	-0,13	-0,11	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8013	74,15	4,51	6,1%	-0,02	-0,08	172,23	6,25	3,6%	1,52	1,34	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	84,07	1,51	1,8%	0,43	0,48
8014	92,64	1,04	1,1%	1,41	1,27	164,35	8,69	5,3%	1,20	1,06	218,84	1,54	0,7%	0,31	0,63	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	88,21	0,51	0,6%	0,85	0,81

Tableau 42a. Résultats et Z-Scores pour le filtre 3

N° Labo	BbFBkFBjF					Dibenzo(ah)anthracène					Indéno(123cd)pyrène					Phénanthrène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	308,82	9,13	3,0%	-1,12	-1,10	17,76	1,18	6,7%	0,51	-0,37	103,02	3,73	3,6%	-1,40	-1,32	54,63	3,13	5,7%	0,43	0,34
8002	451,50	4,24	0,9%	-0,63	0,19	11,90	0,29	2,5%	-1,07	-0,75	108,25	1,71	1,6%	-1,22	-1,16	48,40	0,91	1,9%	-0,01	-0,09
8003	415,70	7,95	1,9%	-0,06	-0,14	16,27	1,15	7,1%	0,11	-0,47	160,32	3,64	2,3%	0,56	0,52	44,73	1,99	4,5%	-0,26	-0,34
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	10,78	0,29	2,7%	-1,37	-0,82	98,04	0,56	0,6%	-1,57	-1,48	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	374,00	8,29	2,2%	-0,47	-0,51	200,00	0,00	0,0%	49,76 EE	NA EE	155,25	7,89	5,1%	0,38	0,36	66,75	3,95	5,9%	1,27	1,17
8007	427,90	18,76	4,4%	0,06	-0,03	38,65	3,10	8,0%	6,16 EC	0,96	166,95	6,78	4,1%	0,78	0,73	41,10	0,64	1,6%	-0,52	-0,59
8008	370,11	3,82	1,0%	-0,52	-0,55	18,65	0,27	1,4%	0,76	-0,32	157,93	0,49	0,3%	0,48	0,44	53,48	1,35	2,5%	0,35	0,26
8009	561,10	8,71	1,6%	1,39	1,17	14,40	0,83	5,7%	-0,39	-0,59	152,56	1,56	1,0%	0,29	0,27	56,79	3,39	6,0%	0,58	0,48
8010	307,03	1,84	0,6%	-1,14	-1,12	4,00	0,00	0,0%	-3,20 EE	NA EE	130,13	35,91	27,6%	-0,47 EC	-0,45	4,00	0,00	0,0%	-3,10 EE	NA EE
8011	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	89,90	3,32	3,7%	20,01 EC	4,24	137,60	7,53	5,5%	-0,22	-0,21	30,25	0,44	1,5%	-1,27	-1,33
8012	497,00	23,19	4,7%	0,75 IC	0,60	71,50	11,70	16,4%	15,04 EC	3,06	160,25	18,84	11,8%	0,56 EC	0,52	56,50	8,35	14,8%	0,56 EC	0,46
8013	595,63	9,91	1,7%	1,74	1,48	14,92	0,27	1,8%	-0,25	-0,55	153,48	1,49	1,0%	0,32	0,30	66,38	1,47	2,2%	1,24	1,14
8014	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	22,17	0,45	2,0%	1,70	-0,09	190,54	1,79	0,9%	1,59	1,49	22,64	0,39	1,7%	-1,80	-1,85

Tableau 42b. Résultats et Z-Scores pour le filtre 3

N° Labo	Benzo(a)anthracène					Benzo(a)pyrène					Benzo(b)fluoranthène					Benzo(j)fluoranthène					Benzo(k)fluoranthène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	9,38	0,84	9,0%	1,47 EC	0,63	9,34	1,01	10,8%	-0,87	-0,65	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8002	6,38	0,05	0,8%	-0,23	-0,53	14,48	0,10	0,7%	1,47	0,79	28,28	0,17	0,6%	0,33	0,01	29,73	0,94	3,2%	1,46	1,28	9,10	0,00	0,0%	-0,79	-0,82
8003	6,90	0,11	1,6%	0,07	-0,33	13,16	0,02	0,2%	0,88	0,42	28,48	0,23	0,8%	0,42	0,07	16,71	1,20	7,2%	-0,25	-0,22	11,25	0,13	1,2%	1,57	1,09
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	11,94	1,07	8,9%	0,32	0,08	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	50,00	0,00	0,0%	24,50 EG	NA EE	72,00	2,00	2,8%	27,70 EG	16,93	104,00	1,83	1,8%	33,42 EG	22,91	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	50,00	0,00	0,0%	44,13 EE	NA EE
8007	6,90	0,47	6,8%	0,07	-0,33	10,55	1,39	13,2%	-0,32	-0,31	24,13	2,28	9,4%	-1,49	-1,24	12,40	1,75	14,1%	-0,82	-0,72	9,30	1,56	16,7%	-0,57 EC	-0,64
8008	4,81	0,28	5,8%	-1,12	-1,13	10,31	0,09	0,9%	-0,42	-0,37	28,06	0,35	1,3%	0,23	-0,05	15,76	1,84	11,7%	-0,38	-0,34	9,79	0,03	0,3%	-0,04	-0,21
8009	5,65	0,37	6,6%	-0,64	-0,81	9,81	1,12	11,4%	-0,65	-0,52	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	10,00	0,21	2,1%	0,19	-0,02
8010	10,01	1,13	11,3%	1,83 EC	0,87	15,71	3,78	24,1%	2,04 EC	1,14	31,33	1,37	4,4%	1,66	0,93	4,00	0,00	0,0%	-1,92 EE	NA EE	15,77	2,11	13,4%	6,53 EC	5,10
8011	8,05	0,30	3,7%	0,72	0,12	11,30	0,80	7,1%	0,03	-0,10	26,58	1,36	5,1%	-0,42	-0,50	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	10,08	0,50	5,0%	0,28 EC	0,05
8012	21,75	6,99	32,2%	8,49 EC	5,40	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	-5,13 EG	-3,27	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8013	5,22	0,07	1,4%	-0,88	-0,98	7,51	0,99	13,2%	-1,70	-1,16	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	8,97	0,14	1,5%	-0,94	-0,94
8014	10,30	0,33	3,2%	2,00	0,98	14,02	0,42	3,0%	1,27	0,67	25,87	0,35	1,3%	-0,73	-0,72	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE

Tableau 43a. Résultats et Z-Scores pour le filtre 4

N° Labo	BbFBkFBjF					Dibenzo(ah)anthracène					Indéno(123cd)pyrène					Phénanthrène				
	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores	Z Scores Robustes
8001	46,54	2,53	5,4%	-0,90	-0,95	2,95	0,38	12,8%	7,14 EC	0,60	12,84	1,33	10,3%	-1,16	-0,70	19,54	1,61	8,2%	0,60 EC	0,19
8002	67,10	1,10	1,6%	0,03	0,78	1,55	0,06	3,7%	-1,40	-0,34	15,10	0,16	1,1%	-0,66	-0,33	31,73	0,15	0,5%	1,75 IG	1,05 IG
8003	56,40	1,53	2,7%	0,19	-0,12	2,50	0,00	0,0%	4,41 EE	NA EE	23,07	0,76	3,3%	1,07	0,97	12,17	0,06	0,5%	-0,09 IG	-0,34 IG
8005	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE
8006	111,25	3,77	3,4%	6,27 EG	4,51	200,00	0,00	0,0%	1213,72 EE	NA EE	93,75	12,50	13,3%	16,43 EE	NA EE	41,50	1,00	2,4%	2,67 EC	1,74
8007	45,65	4,19	9,2%	-1,00	-1,03	10,00	0,00	0,0%	50,34 EE	NA EE	18,65	2,58	13,8%	0,11	0,25	6,88	0,10	1,4%	-0,59	-0,71
8008	53,60	2,04	3,8%	3,07 EC	-0,36	1,78	0,09	5,3%	0,02	-0,18	21,77	0,15	0,7%	0,79	0,76	8,53	0,02	0,3%	-0,44	-0,59
8009	69,24	1,24	1,8%	1,61	0,96	1,86	0,17	9,4%	0,51	-0,13	13,04	1,55	11,9%	-1,11	-0,67	6,83	0,60	8,7%	-0,60 EC	-0,71
8010	47,09	3,01	6,4%	-0,84	-0,90	4,00	0,00	0,0%	13,60 EE	NA EE	4,00	0,00	0,0%	-3,08 EE	NA EE	4,00	0,00	0,0%	-0,86 EE	NA EE
8011	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	16,35	2,56	15,7%	89,22 EC	9,59	22,53	1,89	8,4%	0,95	0,88	6,53	0,17	2,6%	-0,63	-0,74
8012	54,00	10,42	19,3%	-0,08 EC	-0,32	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	-10,90 EG	-1,37	0,00	0,00	Pb. Moy.=0	-3,95 EG	-2,79	31,75	12,84	40,4%	1,75 EC	1,05
8013	62,90	0,34	0,5%	0,91	0,43	1,92	0,16	8,5%	0,88	-0,09	13,25	3,23	24,4%	-1,07 IC	-0,63	7,12	0,34	4,7%	-0,57 EC	-0,69
8014	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	NA	NA	NA	NA EE	NA EE	23,15	0,57	2,5%	1,09	0,98	NA	NA	NA	NA EE	NA EE

Tableau 43b. Résultats et Z-Scores pour le filtre 4

Pour le B[a]P les laboratoires 6 et 12 présentent des Z-Score et/ou des Z-Score robustes supérieurs à 3.





## 6. DISCUSSION SUR LES RESULTATS OBTENUS

Lors de cet essai interlaboratoires nous avons pour la première fois effectué le traitement statistique des résultats selon deux méthodes statistiques différentes : selon les normes NF ISO-5725-2 et NF ISO 13528/NF ISO-5725-5 (analyses robustes). Ces deux approches (valeur assignée (**X**) ou valeur robuste (**X\***)) qui ne présentent pas les mêmes niveaux d'exigence ne conduisent pas aux mêmes conclusions.

Du fait de la différence de calcul pour la moyenne de la population, les résultats obtenus (moyenne de la population, écarts-types de répétabilité et de reproductibilité, Z-Scores) peuvent être très différents.

En général lors de cet essai, toutes matrices confondues, les écarts-types de reproductibilité (**S<sub>R</sub>**) obtenus en réalisant les analyses robustes sont plus élevés et conduisent à estimer une incertitude élargie plus importante.

L'avantage de ce traitement réside dans la méthode de calcul des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité à l'aide de deux Algorithmes A et S de telle façon qu'elles ne sont pas influencées par les valeurs aberrantes. L'analyste ou « expert » n'a donc pas à prendre de décisions qui affecteraient les résultats de ces calculs et toutes les données sont prises en compte dans les calculs.

De plus la norme NF ISO 13528 préconise l'utilisation de traitements statistiques robustes pour le calcul de la valeur assignée ou consensuelle lors de la réalisation des essais de comparaison interlaboratoires de ce type (chapitre 5.6. de la norme). Des commentaires dans ce sens avaient également été faits par certaines AASQA lors des réunions du GT « polluants de la quatrième directive fille ».

De ce fait, à partir de 2009, les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5 seront appliquées pour la exploitation statistique des essais interlaboratoires HAP du LCSQA. Cependant comme proposé par la norme NF ISO 5725-5, un traitement statistique selon la norme NF ISO 5725-2 (tests de valeurs aberrantes de Cochran et Grubbs) sera également réalisé afin de permettre aux organisateurs de l'essai de rechercher le cas échéant les causes ayant conduit à l'obtention des résultats de l'essai.

### 6.1 DISCUSSION DES RESULTATS

En ce qui concerne les limites de détection (LD) et les limites de quantification (LQ), le tableau 5 présente les LD et LQ en ng sur l'échantillon à exiger aux laboratoires par les AASQA, pour le B[a]P calculées à partir des volumes d'air prélevés différents, équivalents à une concentration dans l'air ambiant de B[a]P de 0,013 et 0,04 ng/m<sup>3</sup> respectivement (voir rapport de recommandations du LCSQA)<sup>4</sup>. Ces LD et LQ peuvent également être exigées pour les autres HAP de la directive.

---

<sup>4</sup> Rapport LCSQA. Rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant. Mise à jour d'avril 2008. Disponible sur [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org)

Dans le tableau suivant sont regroupées les LD à exiger par les laboratoires pour un prélèvement haut et bas débit ainsi qu'à titre d'exemple les LD fournies par une partie des laboratoires ayant participé à l'essai pour le B[a]P (tous les laboratoires n'ont pas fourni leurs LD) et le DB[ah]A. Un classement a été fait selon qu'ils travaillent avec des filtres issus des prélèvements bas ou haut débit.

Appareil de prélèvement utilisé par l'AASQA (Débit de prélèvement)	Limite de détection (LD) (ng)	Labo 2	Labo 3	Labo 6	Labo 7	Labo 11
Bas débit (1m <sup>3</sup> /h)	0,32	0,3 B[a]P 0,1 DB[ah]A				
Haut débit (30m <sup>3</sup> /h)	9,6		5 B[a]P 5 DB[ah]A	50 B[a]P 200 DB[ah]A	5 B[a]P 5 DB[ah]A	7 B[a]P

Tableau 44. LD pratiquées par certains laboratoires

Il est à signaler que seul un laboratoire travaillant avec des filtres issus des prélèvements haut débit n'atteint pas les LD à exiger. En ce qui concerne les laboratoires travaillant sur des filtres issus des appareils bas débit, seul un laboratoire a fourni des LD qui respectent les valeurs à exiger.

**De ce fait les LD et LQ ne devraient pas poser de problèmes aux laboratoires pour l'analyse du B[a]P à l'exception du laboratoire 6, lequel a été écarté des analyses statistiques pour les échantillons : étalon 2, 3 et 4 et filtre 4 pour le B[a]P.**

Lors de la présentation des résultats dans le chapitre précédent, des messages d'alerte concernant les niveaux de concentrations des échantillons envoyés aux laboratoires ont été donnés. En effet, à la demande des AASQA, des échantillons présentant des niveaux de concentrations différents ont été préparés afin de permettre aux laboratoires travaillant sur des filtres issus de prélèvement bas et haut débit de participer et de travailler sur des niveaux de concentrations habituelles.

Ainsi, il a été difficile concernant les extraits et les filtres d'avoir des concentrations importantes en HAP et de se rapprocher ainsi des niveaux de concentrations habituelles des laboratoires travaillant sur des filtres issus des prélèvements haut débit. A titre d'exemple afin d'obtenir sur un morceau de filtre équivalent à ceux envoyés lors de ces essais, une concentration représentative d'un appareil haut débit, il faudrait une concentration ambiante de B[a]P supérieur à 5 ng/m<sup>3</sup> pendant une durée supérieure à 48 heures afin d'avoir suffisamment de B[a]P sur le filtre. Cette concentration est atteignable l'hiver, mais seulement sur certains sites bien précis en France.

Malgré des LD et LQ en accord avec les valeurs à exiger par les AASQA, il faut signaler que les laboratoires travaillant sur des filtres issus des appareils haut débit ont été confrontés lors de cet essai à des niveaux de concentration très faibles (cf. tableau 2) souvent en dessous voire à la limite de leur LD.

Ceci est à prendre en compte lors de la discussion des résultats présentée ci-dessous.

Dans les annexes 7 à 15 sont présentées les courbes de répartition statistique obtenues selon la norme NF ISO 5725-2 pour l'étalon 1, l'étalon 2, l'étalon 3, l'extrait 1, l'extrait 2, le filtre 1, le filtre 2, le filtre 3 et le filtre 4 respectivement.

### 6.1.1 SOLUTIONS ETALONS (MRC)

Aucune influence sur les résultats rendus par les laboratoires vis-à-vis du changement de solvant n'a pu être mise en évidence. Cependant, tous les laboratoires n'ont pas renseigné ce champ dans le bulletin de résultats.

Pour exploiter les résultats des solutions étalons, il convient d'examiner les deux éléments suivants : d'une part, les écarts de justesse entre les valeurs certifiées par le LNE et celles mesurées par les laboratoires et d'autre part, l'écart-type de répétabilité ( $CV_r$ ) des analyses (ou dispersion des analyses).

Pour les solutions étalons 1, 2 et 3, on constate pour le B[a]P que (cf. graphiques 1 à 4) :

- Les écarts maxima entre les valeurs certifiées par le LNE et celles mesurées par les laboratoires sont de 40 %, avec une majorité de laboratoires dont les résultats sont à  $\pm 10$  % pour la solution 1 et à  $\pm 20$  % pour les solutions 2 et 3,
- Les valeurs des écarts-types de répétabilité ( $CV_r$ ) sont très variables d'un laboratoire à l'autre : les valeurs sont comprises entre  $\pm 20$  % pour le laboratoire 12 et  $\pm 1$  % pour le laboratoire 2.

A titre d'exemple, l'analyse de ces composantes est détaillée pour les laboratoires 2 et 12 qui présentent des comportements opposés.

On constate que le laboratoire 2 présente des écart-types de répétabilité ( $CV_r$ ) parmi les plus faibles de l'ensemble des laboratoires mais des écarts de justesse très élevés (+ 40 %) quelle que soit la solution étalon. Il présente des Z-Score compris entre 2 et 3 pour les étalons 1 et 3 et un Z-Score robuste supérieur à 3 pour l'étalon 1. Cependant, ce laboratoire ayant l'habitude de travailler sur des filtres issus des prélèvements bas débit, il se peut que la concentration de l'étalon 1 soit en dehors de sa gamme de linéarité. Même si ceci ne se reproduit pas lors de l'analyse des filtres (cf. chapitre 6.1.3.) pour lesquels tous les Z-Scores et Z-Scores robustes sont en dessous de 2, il est recommandé à ce laboratoire de s'assurer de la justesse de ses étalons.

A l'inverse, le laboratoire 12 présente des écarts-types de répétabilité ( $CV_r$ ) très élevées ( $\pm 20 \%$ ) pour les solutions 2 et 3 ainsi que des écarts de justesse importants ( $- 40 \%$  pour la solution 2 et  $- 15 \%$  pour la solution 3). Ce laboratoire est d'ailleurs écarté des tests statistiques sur les étalons 2 et 3 (test de Cochran), malgré des Z-Scores en dessous de 2. Ces résultats ne sont pas satisfaisants et ce laboratoire est donc susceptible de présenter des incertitudes trop élevées par rapport à la réglementation (incertitude  $< 50\%$ ).

En suivant le même raisonnement pour l'ensemble des laboratoires, on peut en conclure que :

- Pour la solution 1, les résultats sont satisfaisants pour les laboratoires 1, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 et 14. Par contre, les résultats ne sont pas satisfaisants pour le laboratoire 2 pour les raisons évoquées plus haut.
- Pour la solution 2, les résultats sont satisfaisants pour les laboratoires 1, 3, 7, 8, 9, 10 et 14. Par contre, les résultats ne sont pas satisfaisants pour les laboratoires 2, 12 et 13.
- Pour la solution 3, les résultats sont satisfaisants pour les laboratoires 1, 3, 7, 8, 10, 11, 13 et 14. Par contre, les résultats ne sont pas satisfaisants pour les laboratoires 2, 9 et 12.

Les résultats de la solution étalon 4, qui représente un challenge analytique, sont très éloignés de la valeur de référence (jusqu'à  $350 \%$ ), excepté pour les laboratoires 2 et 8 dont les résultats sont satisfaisants.

En ce qui concerne les autres HAP, les laboratoires en général, devront mettre en œuvre des actions correctives pour la détermination du Phe, du B[a]A et de l'IP aux niveaux des concentrations de l'essai.

### 6.1.2 EXTRAITS

Comme pour l'analyse des étalons, aucune influence vis-à-vis de la méthode d'évaporation ou vis-à-vis du changement de solvant n'a pu être mise en évidence.

Alors qu'il est plus simple d'interpréter les résultats lorsque la valeur de référence est connue (cas des MRC) cet exercice devient difficile quand la valeur recherchée est inconnue et que les résultats obtenus par la population sont très dispersés. Les résultats des extraits sont les plus élevés en termes de coefficient de variation de reproductibilité ( $CV_R$ ) et d'écart-type de reproductibilité ( $S_R$ ), alors que les extraits envoyés étaient homogènes et stables (cf. chapitre 4.2.). Pour les deux extraits, l'incertitude imposée par la directive pour le B[a]P n'est pas respectée.

Les traitements statistiques n'améliorent pas sensiblement les résultats obtenus malgré l'écart de 3 laboratoires pour le B[a]P avec le traitement selon la norme NF ISO 5725-2. Une nette amélioration est néanmoins observée sur les résultats du DB[a,h]A, composé toujours difficile à mesurer compte tenu des faibles concentrations observées dans l'air ambiant par rapport aux autres HAP.

Les niveaux des concentrations des extraits relativement faibles pour les laboratoires travaillant sur des filtres issus des prélèvements haut débit, ne permettent pas d'expliquer ces résultats. Une analyse plus détaillée des résultats obtenus via un chromatogramme aurait peut être permis de comprendre l'origine des résultats obtenus.

Compte tenu de ces résultats, il est difficile de juger et de tirer des conclusions concernant l'analyse des extraits. Lors de l'organisation du prochain EIL des mesures seront prises afin de faciliter l'interprétation des résultats des extraits.

### **6.1.3 FILTRES**

Pour l'analyse des filtres, les laboratoires ont du appliquer la totalité de leur protocole analytique, depuis l'extraction, jusqu'à l'analyse en passant par l'évaporation du solvant d'extraction.

Les concentrations des HAP sur les filtres 1 et 4 du même ordre de grandeur que celles de l'étalon 3 alors que les résultats sont moins bons dans le cas des filtres, comme on pouvait s'y attendre.

Par contre, les résultats obtenus sont meilleurs que ceux obtenus pour les extraits alors que les concentrations des HAP dans les filtres 1 et 4 sont similaires à celles de l'extrait 1, et celles du filtre 2 et 3 à celles de l'extrait 2. Une bonne maîtrise des laboratoires de la chaîne analytique complète, depuis l'extraction jusqu'à l'analyse, est de ce fait à signaler.

Aucune influence de la technique d'extraction ou d'analyse n'a pu être mise en évidence.

Contrairement aux extraits, les traitements statistiques influencent très sensiblement les résultats obtenus pour tous les HAP surtout pour les filtres 1 et 2, qui étaient les moins concentrés, avec des valeurs pour le B[a]P proches des LD à exiger pour les laboratoires travaillant sur des filtres issus des prélèvements haut débit. Ceci est à signaler d'autant plus que le nombre des laboratoires écartés par les tests statistiques (NF ISO 58725-2) est faible, et les laboratoires travaillant sur des filtres issus de prélèvements bas débit ne sont pas concernés à une exception près.

Il est à signaler que les laboratoires 6, 10 et 12 sont régulièrement écartés des tests statistiques pour plusieurs HAP indistinctement de la concentration des HAP sur les filtres. Les laboratoires 6 et 12 présentent d'ailleurs des Z-Score et/ou des Z-Score robustes supérieurs à 3, ce qui nécessite la mise en place d'actions correctives par ces laboratoires.

## **6.2 LE BENZO[A]PYRENE**

En ce qui concerne les résultats obtenus pour le B[a]P, seul composé réglementé par la directive et pour lequel une valeur cible est définie dans la directive 2004/107/CE, entre 8 et 13 laboratoires sur 13 ont passé les tests statistiques et ont rendu des résultats acceptables pour les différentes matrices, pour les filtres entre 10 et 13 laboratoires ont passé les tests statistiques.

## 6.2.1 RESULTATS DE L'ESSAI INTERLABORATOIRES DE 2008

Les coefficients de répétabilité ( $CV_r$  ou  $S_r$ ) sont satisfaisants vis-à-vis des écart-type de reproductibilité ( $CV_R$  et  $S_R$ ) et mettent en évidence une bonne maîtrise des laboratoires pour l'analyse de ce composé. Les  $S_r$  sont en moyenne de l'ordre de 3,1 %, 6,4 %, 7,5 %, 6,4 %, 5,6 %, 6,7 %, 6,2 %, 5,9 %, et 9,9 % pour les étalons 1, 2, 3 et 4, les extraits 1 et 2, et les filtres 1,2,3 et 4 respectivement.

Les valeurs obtenues sont supérieures à celles obtenus en 2006. Cependant l'analyse robuste n'avait pas été appliquée en 2006.

Les incertitudes élargies obtenues pour le B[a]P lors de cet essai ont pu être calculée, en se basant sur la norme NF EN ISO/CEI 17025<sup>5</sup> qui permet l'utilisation de la fidélité ou coefficient de reproductibilité ( $CV_R$  ou  $S_R$ ) pour estimer l'incertitude élargie en utilisant la formule suivante :

$$\text{Incertaince élargie} = 2 \times CV_R \text{ ou } S_R$$

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau 45. Dans ce tableau sont présentées les estimations effectuées en tenant compte de la totalité des laboratoires ayant rendu un résultat, selon les deux approches (NF ISO 5725-2 et NF ISO 5725-5). Un commentaire vis-à-vis du respect de la directive est également fourni.

A titre de comparaison lors de l'essai de comparaison interlaboratoires effectué entre les différents laboratoires européens participant au groupe CEN TC/264 GT/21 (groupe chargé de rédiger la norme européenne pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant), les incertitudes élargies estimées à partir des résultats obtenus à l'issue de cet essai interlaboratoires étaient les suivantes :

- Pour des étalons liquides (incertitude de capabilité analytique) : 9,2%
- Pour des extraits réels et/ou particules NIST (incertitude de protocole) : 16%
- Pour des filtres réels (incertitude de mesure sur matrice réelle) : 37%

De plus l'incertitude a également été estimée par la méthode GUM par le LCSQA<sup>6</sup> pour une concentration de B[a]P de 1,36 ng/m<sup>3</sup> pour un prélèvement haut débit sur 24 heures. Le résultat était de :

- Pour des filtres réels (GUM) : 39,7%

La directive européenne impose une incertitude élargie inférieure à 50% pour la mesure du B[a]P et les autres HAP que ce soit pour des mesures fixes ou des mesures indicatives (annexe IV de la directive 2004/107/CE).

---

<sup>5</sup> NF EN ISO/CEI 17025. Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais. Septembre 2005

<sup>6</sup> Rapport LCSQA 2010 : GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION POUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE DES CONCENTRATIONS EN POLLUANTS DANS L'AIR AMBIANT. Partie 7 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM10

Essai	Laboratoires	Benzo[a]Pyrène		Commentaires
		CV <sub>R</sub> et S <sub>R</sub> (CV <sub>r</sub> ou S <sub>r</sub> )	Incertitude élargie	
Etalon 1	Tous (12/12)	14,5% (2,5%)	29%	Ok mais étalon !!
	NF ISO 5725-2 (12/12)	14,4% (2,5%)	29%	Ok
	NF ISO 5725-5	11,2% (3,1%)	22%	Ok
Etalon 2	Tous (12/12)	45,5% (5,6%)	91%	En dehors
	NF ISO 5725-2 (10/12)	22,1% (4,4%)	44%	Ok mais étalon !!
	NF ISO 5725-5	29,1% (6,4%)	60%	En dehors
Etalon 3	Tous (12/12)	95,4% (8,8%)	191 %	En dehors
	NF ISO 5725-2 (8/12)	19,1% (2,9%)	38%	Ok mais étalon !!
	NF ISO 5725-5	23,6% (7,51%)	47%	Ok mais étalon !!
Etalon 4	Tous (11/12)	230,5% (3,2%)	461%	En dehors
	NF ISO 5725-2 (7/12)	-	-	
	NF ISO 5725-5	-	-	
Extrait 1	Tous (12/12)	78% (5,5%)	156%	En dehors
	NF ISO 5725-2 (9/12)	51,3% (4,4%)	103%	En dehors
	NF ISO 5725-5	57,9% (6,4%)	116%	En dehors
Extrait 2	Tous (12/12)	42% (5,4%)	84%	En dehors
	NF ISO 5725-2 (9/12)	47,8% (2,2%)	96%	En dehors
	NF ISO 5725-5	42,1% (5,6%)	84%	En dehors
Filtre 1	Tous (13/13)	116,1% (6,2%)	232%	En dehors
	NF ISO 5725-2 (10/13)	32,3% (4,8%)	65%	En dehors
	NF ISO 5725-5	42,9% (6,7%)	86%	En dehors
Filtre 2	Tous (13/13)	22,2% (5,7%)	44%	Ok
	NF ISO 5725-2 (12/13)	19,7% (4,1%)	39%	Ok
	NF ISO 5725-5	25,7% (6,2%)	51%	En dehors
Filtre 3	Tous (13/13)	18% (4,5%)	36%	Ok
	NF ISO 5725-2 (13/13)	18% (4,5%)	36%	Ok
	NF ISO 5725-5	21,1% (5,9%)	42%	Ok
Filtre 4	Tous (13/13)	113,4% (8,0%)	227%	En dehors
	NF ISO 5725-2 (10/13)	19,5% (6,9%)	39%	OK
	NF ISO 5725-5	31,8% (9,9%)	64%	En dehors

Tableau 45. Estimation des incertitudes élargies pour le B[a]P

On observe que le nombre d'échantillons respectant les incertitudes de la directive est faible. Cependant la directive indique que cette incertitude doit être interprétée comme étant applicable dans la région de la valeur cible, laquelle est de  $1 \text{ ng/m}^3$  pour le B[a]P.

Seule, dans l'étalon 1, la concentration du B[a]P est proche de cette valeur dans le cas d'un prélèvement haut débit (8 laboratoires sur 13). Dans ce cas, l'incertitude exigée par la directive est respectée quelque soit le traitement de données. Elle est deux fois supérieure à celle obtenue en 2006 sur l'étalon 1 qui présentait une concentration 3 fois supérieure en B[a]P.

Cependant, pour l'étalon 2, l'extrait 2, et les filtres 2 et 3 les concentrations du B[a]P sont proches voire supérieures à la valeur cible dans le cas d'un prélèvement bas débit. L'incertitude imposée par la directive est respectée pour l'étalon 2 et les filtres 2 et 3 après traitement statistique, par contre elle ne l'est pas pour l'extrait 2. En 2006 l'incertitude était pourtant respectée pour le B[a]P sur un extrait présentant une concentration inférieure à l'extrait 1 en 2008.

Pour les étalons 3 et 4, l'extrait 1 et les filtres 1 et 4, l'incertitude n'est pas toujours respectée alors qu'ils représentent tous à peu près les mêmes niveaux de concentration. De plus, le respect de la valeur imposée par la directive est souvent tributaire du traitement statistique utilisé (prise en compte ou non des laboratoires écartée par les tests statistiques).

Si on compare les résultats obtenus avec ceux du groupe CEN, ils sont tous (étalons compris) largement supérieurs à ceux obtenus pour les filtres du CEN.

Cependant en 2006 les résultats des filtres n'avaient pas pu être exploités du fait du faible nombre de résultats rendus lié aux faibles concentrations de B[a]P. En 2008, tous les résultats des filtres ont pu être exploités alors que les concentrations des filtres 1 et 4 étaient proches de celles du filtre envoyé en 2006.

De ce fait, les résultats obtenus sont encourageants pour ce qui concerne l'analyse des filtres réels même à de faibles concentrations. Les résultats obtenus mettent en évidence une meilleure maîtrise des laboratoires pour l'analyse des filtres mettant en jeu toute la chaîne analytique que pour l'analyse des extraits.

Pour les autres HAP de la directive, l'incertitude imposée par la directive est généralement respectée sur les mêmes matrices que pour le B[a]P, à savoir, les étalons 1, 2 et 3, et les filtres 2 et 3. Les plus grosses difficultés pour le respect de la directive sont observées pour le DB[a,h]A, et l'IP.

### **6.2.2 COMPARAISON DES RESULTATS PAR RAPPORT AUX ESSAIS INTERLABORATOIRES PRECEDENTS**

Les résultats obtenus lors de cet essai ont été comparés à ceux obtenus en 2004 et 2006. Seuls 8 laboratoires sur 13 ont participé à tous les essais. Les résultats sont présentés en se basant sur les codes confidentiels fournis cette année.



	INTERLABORATOIRE 2004			INTERLABORATOIRE 2006				INTERLABORATOIRE 2008								
	ET1	ET2	EX	ET <sub>LNE1</sub>	ET <sub>LNE2</sub>	ET <sub>INERIS</sub>	EX	ET 1	ET 2	ET 3	EX 1	EX 2	Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Filtre 4
Concentration B(a)P (DA-80, 24h) ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,37	0,05	2,3	0,1	0,7	0,008	0,85	0,03	0,012	0,01	0,12	0,01	0,15	0,2	0,02
Coefficients de réproductibilité (CV <sub>R</sub> ) (n° de laboratoires "non aberrants")	9,3% (10/12)	8,2% (10/12)	34,4% (11/12)	3,6% (7/12)	6% (10/12)	7,8% (11/12)	15% (8/12)	14,4% (12/12)	22,1% (10/12)	19,1% (8/12)	51,3% (9/12)	47,8% (9/12)	32,3% (10/13)	19,7% (12/13)	18% (13/13)	19,5% (10/13)
N° des laboratoires en 2008	Coefficients de répétabilité (CV <sub>r</sub> )															
Laboratoire 1	2,0%	3,0%	3,0%	2,7%	3,2%	5,2%	NA**	1,4%	9,2%	9,3%	4,5%	4,0%	7,6%	2,5%	3,4%	10,8%
Laboratoire 2	1,0%	1,0%	1,0%	3,7%	3,7%	1,5%	1,9%	0,4%	0,8%	0,4%	1,5%	1,2%	1,1%	2,5%	1,2%	0,7%
Laboratoire 3	1,0%	1,0%	1,0%	1,7%	1,8%	3,0%	2,5%	1,4%	3,9%	0,9%	6,2%	2,6%	7,5%	1,8%	0,9%	0,2%
Laboratoire 5	NU*	8,0%	3,0%	NA**	3,7%	1,7%	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	NA**	1,8%	2,0%	1,4%	8,9%
Laboratoire 7	3,0%	1,0%	1,0%					1,6%	2,6%	4,0%	2,6%	2,9%	4,2%	4,0%	5,6%	13,2%
Laboratoire 8	2,0%	2,0%	2,0%	0,6%	3,1%	3,1%	2,4%	0,4%	0,6%	0,8%	0,4%	1,3%	0,2%	0,3%	0,4%	0,9%
Laboratoire 10	1,0%	1,0%	3,0%	1,7%	0,9%	3,7%	NA**	1,3%	3,1%	0,2%	NA**	0,1%	25,9%	9,5%	10,2%	24,1%
Laboratoire 11	3,0%	2,0%	0,4%					6,4%	8,2%	45,1%	4,8%	12,5%	7,8%	25,0%	10,7%	7,1%
Laboratoire 12				NA**	0,8%	0,5%	0,5%	6,0%	23,5%	24,7%	17,4%	12,1%	NU*	9,8%	9,5%	NU*
Laboratoire 13	10,0%	1,0%	2,0%	0,8%	1,2%	1,7%	4,4%	4,3%	2,8%	2,2%	7,9%	1,6%	10,8%	4,1%	3,6%	3,0%
Laboratoire 14	0,1%	3,0%	2,0%	1,0%	0,8%	0,6%	1,6%	0,7%	0,9%	5,4%	6,8%	3,2%	4,9%	3,4%	5,3%	3,0%

\*NU: non utilisable

\*\*NA : non analysé, ou < limite de détection (LDD)

Tableau 46. Comparaison des coefficients de réproductibilité (CV<sub>R</sub>) et de répétabilité (CV<sub>r</sub>) pour le B[a]P pour les essais interlaboratoires de 2004, 2006 et 2008

Dans le tableau 46, sont présentés les coefficients de reproductibilité ( $CV_R$ ) obtenus lors de chaque essai, avec entre parenthèses, le nombre de laboratoires retenus pour les calculs. Les coefficients de répétabilité ( $CV_r$ ) pour chaque matrice et pour chaque essai sont également présentés.

Cette comparaison n'a pu être effectuée que sur les résultats des  $CV_R$  fournis par le traitement statistique selon la norme NF ISO 5725-2, sachant que les  $S_R$  calculés en 2008 (NF ISO 5725-5) donnent généralement des résultats supérieurs aux  $CV_R$ .

Le tableau 47 présente les résultats obtenus en 2008 pour deux laboratoires n'ayant pas participé aux essais interlaboratoires les années précédentes.

	INTERLABORATOIRE 2008								
	ET 1	ET 2	ET 3	EX 1	EX 2	Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Filtre 4
Concentration B(a)P (DA-80, 24h) ng/m <sup>3</sup>	0,85	0,03	0,012	0,01	0,12	0,01	0,15	0,2	0,02
Coefficients de reproductibilité ( $CV_R$ ) (n° de laboratoires "non aberrants")	14,4% (12/12)	22,1% (10/12)	19,1% (8/12)	51,3% (9/12)	47,8% (9/12)	32,3% (10/13)	19,7% (12/13)	18% (13/13)	19,5% (10/13)
laboratoires 2008	Coefficients de répétabilité ( $CV_r$ )								
Laboratoire 6	1,3%	NA**	NA**	8,5%	20,6%	1,5%	2,6%	3,6%	2,8%
Laboratoire 9	4,4%	11,8%	13,3%	5,1%	3,3%	1,7%	6,2%	3,1%	11,4%

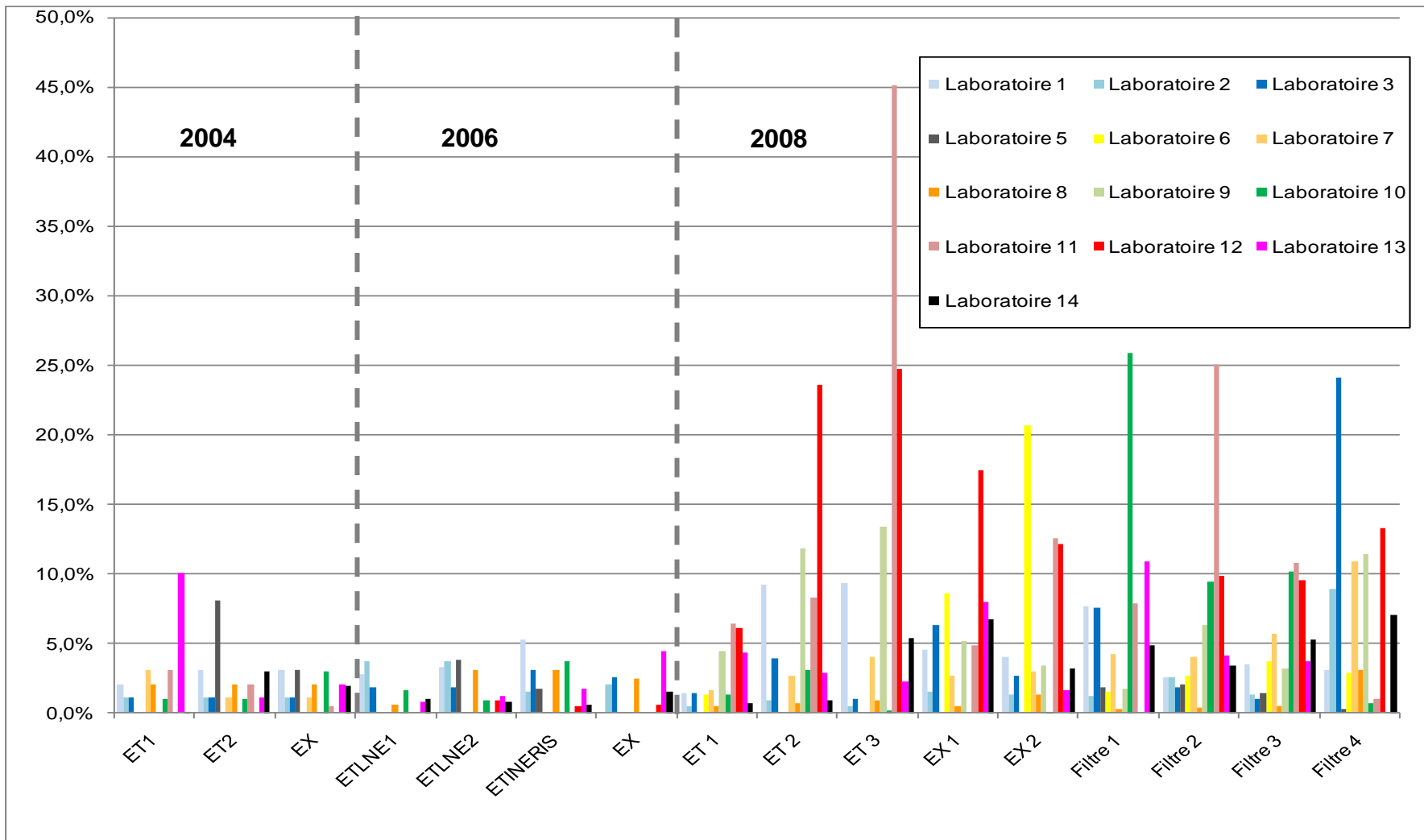
Tableau 47. Coefficients de reproductibilité ( $CV_R$ ) et de répétabilité ( $CV_r$ ) pour le B[a]P pour deux laboratoires en 2008

On observe une nette augmentation des coefficients de reproductibilité inter laboratoires ( $CV_R$ ) pour les étalons en 2008. Il est vrai que les concentrations des étalons en 2008 étaient en général plus faibles que les années précédentes, mais l'augmentation est observée même sur les étalons à concentrations équivalentes.

Pour les extraits, les résultats de 2008 sont médiocres et restent inexplicables.

Cependant, en 2008 c'est la première fois que les résultats issus de l'analyse des filtres ont pu être exploités. Les résultats sont encourageants et respectent les exigences en termes d'incertitudes pour la plupart des filtres (cf. chapitre précédent).

En ce qui concerne la dispersion intralaboratoires ( $CV_r$ ), le graphique 5 présente les  $CV_r$  obtenus par tous les laboratoires depuis 2006.



Graphique 5. Coefficients de répétabilité (CV<sub>r</sub>) obtenus durant les essais 2004, 2006 et 2008

On observe une nette augmentation des **CV<sub>r</sub>** en 2008, toutes matrices confondues.

Une bonne amélioration de la dispersion intra-laboratoire est observée pour les laboratoires 2 et 8 ainsi qu'une relative stabilité des résultats pour les laboratoires 3, 5 et 7.

Par contre, pour les laboratoires 1, 10, 11, 12, 13 et 14, on observe une dégradation plus ou moins importante en fonction de la matrice ou du niveau de concentration analysé. Les laboratoires participant à cet essai pour la première fois présentent des coefficients de variation à peu près équivalents aux laboratoires cités dans ce paragraphe.

Les laboratoires ayant des coefficients élevés et ceux pour lesquels les coefficients se sont dégradés, devront mettre en œuvre des actions d'optimisation et de validation de leurs méthodes d'analyse afin d'obtenir des résultats plus répétables, afin de leur permettre de répondre plus aisément aux exigences d'incertitudes de la directive.

## **7. CONCLUSIONS GENERALES - RECOMMANDATIONS**

L'exercice de comparaison interlaboratoires organisé en 2008 par le LCSQA, comprenait pour la première fois des matrices de concentrations très différentes afin de prendre en compte les gammes de travail habituelles des laboratoires, lesquelles dépendent du type d'appareil de prélèvement (haut ou bas débit) utilisé par les AASQA.

- ✓ Bien que pertinent pour répondre à l'ensemble des situations réelles rencontrés par les AASQA, ce choix pose cependant des problèmes lors de la préparation des matrices à analyser, ainsi que sur l'interprétation des résultats :

- Lors de la préparation des matrices, il a été constaté qu'il est difficile, concernant surtout les extraits et les filtres, d'avoir des concentrations importantes en HAP afin de se rapprocher des niveaux de concentrations habituelles des laboratoires travaillant sur des filtres issus des prélèvements haut débit (> 60% des participants).

Afin de ne pas pénaliser ces laboratoires, dans les années à venir, le dopage des extraits réels avec des solutions étalons pourra par exemple être envisagé. De plus, des sites reconnus comme chargés en HAP seront choisis pour le prélèvement des filtres réels.

- En ce qui concerne l'interprétation des résultats, il est statistiquement impossible d'isoler les laboratoires susceptibles de travailler sur des filtres issus des deux types d'appareils de prélèvement. L'interprétation des résultats est donc plus compliquée que les années précédentes mais indispensable afin de ne pas pénaliser les laboratoires.
- Ainsi, il est important d'attirer l'attention des AASQA sur l'examen des résultats issus des essais interlaboratoires. En effet, les résultats obtenus par vos laboratoires doivent être regardés de façon spécifique en tenant compte des niveaux des concentrations habituellement rencontrées et non uniquement de façon globale.

- ✓ En 2008 l'analyse robuste des résultats selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5 a été mise en œuvre pour la première fois. Ce traitement statistique est préconisé par la norme NF ISO 13528 pour le traitement des résultats des essais de comparaison interlaboratoires.

Cette méthode sera désormais mise en œuvre sur les essais interlaboratoires organisés par le LCSQA pour les HAP. L'avantage de ce traitement réside dans la méthode de calcul des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité à l'aide de deux Algorithmes A et S de telle façon qu'ils ne sont pas influencés par les valeurs aberrantes. L'analyste ou « expert » n'a donc pas à prendre de décisions qui affectent les résultats de ces calculs et toutes les données sont prises en compte dans les calculs.

Toutefois, la norme NF ISO 5725-5, préconise la réalisation du traitement statistique selon la norme NF ISO 5725-2 (tests de valeurs aberrantes de Cochran et Grubbs) afin de permettre aux organisateurs de l'essai de rechercher le cas échéant les causes ayant conduit à l'obtention des résultats de l'essai. De ce fait le traitement habituellement réalisé par le LCSQA continuera à être mise en œuvre, ce qui permettra de garantir l'historique des résultats ainsi que l'évolution des laboratoires.

- ✓ En général lors de cet essai, toutes matrices confondues, les écarts-types de reproductibilité ( $S_R$ ) obtenus en réalisant les « analyses robustes » selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5, sont plus élevés et conduisent à estimer une incertitude élargie plus importante que celle obtenue avec le traitement statistique selon la norme NF ISO 5725-2.

De plus, par rapport aux années précédentes, on observe une nette augmentation des coefficients de reproductibilité inter laboratoires ( $CV_R$ ) pour les étalons, ainsi que des résultats très médiocres et inexplicables pour les extraits.

- ✓ En ce qui concerne l'incertitude obtenue lors de cet essai pour le B[a]P :
  - les exigences de la directive sont respectées pour les matrices ayant des concentrations proches de la valeur cible pour un prélèvement haut débit,
  - les exigences de la directive sont respectées pour la plupart des matrices ayant des concentrations proches voire supérieures à la valeur cible dans le cas d'un prélèvement bas débit,
  - les exigences de la directive sont rarement respectées et ce respect est tributaire du traitement statistique utilisé, pour des concentrations proches de la valeur seuil inférieure dans le cas d'un prélèvement bas débit.
- ✓ Pour les autres HAP de la directive, l'incertitude imposée par la directive est généralement respectée sur les mêmes matrices que pour le B[a]P.
- ✓ Les résultats obtenus pour les filtres sont encourageants et respectent pour la plupart d'entre eux les exigences en termes d'incertitudes. Il est donc à signaler une bonne maîtrise des laboratoires sur l'analyse des matrices mettant en œuvre toute la chaîne analytique (extraction, évaporation et analyse) même à de faibles concentrations. De plus, ces résultats satisfaisants ont été obtenus par tous les laboratoires travaillant aussi bien sur des filtres issus des prélèvements haut et bas débit.

- ✓ Une nette amélioration des limites de détection ainsi que des résultats autour des concentrations équivalentes à un prélèvement bas débit est à signaler. Cependant, les résultats moins bons pour des concentrations inférieures au seuil d'évaluation inférieur (0,4 ng/m<sup>3</sup>) apparaissent mais ils ont été obtenus avec des laboratoires travaillant majoritairement sur des niveaux de concentrations supérieurs.
  
- ✓ Ainsi globalement, les résultats obtenus cette année sont positifs mais des efforts d'optimisation et de validation des méthodes analytiques (changement de solvant, évaporation, identification et quantification des composés...) doivent encore être réalisés par les laboratoires afin de parvenir à de meilleurs résultats sur des matrices telles que les étalons et les extraits, lesquelles devraient normalement donner lieu à de meilleurs résultats que les filtres.
  
- ✓ Afin de mieux comprendre l'origine des difficultés rencontrées par certains laboratoires pour certaines matrices et donc de permettre aux participants d'obtenir des résultats plus répétables et plus justes pour pouvoir répondre aux exigences d'incertitudes de la directive, des renseignements complémentaires seront demandés aux laboratoires dans les essais interlaboratoires futurs : les incertitudes analytiques, les limites de détection habituelles, un chromatogramme pour chaque matrice.
  
- ✓ Cet exercice met une fois de plus en évidence la nécessité de participer à ce type d'exercice afin de progresser et d'assurer une comparabilité des données au niveau national.

## 8. LISTE DES ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Courrier électronique d'appel à participation envoyé aux AASQA	1
Annexe 2	Document de présentation de l'essai interlaboratoires de 2008	6
Annexe 3	Formulaire des consignes pour l'essai interlaboratoires de 2008	3
Annexe 4	Laboratoires participant à l'essai interlaboratoires de 2008	1
Annexe 5	Présentation du traitement statistique mis en oeuvre pour cet essai interlaboratoires	4
Annexe 6	Comparaison des valeurs brutes aux valeurs certifiées pour les MRC	8
Annexe 7	Courbes de répartition statistique pour la solution étalon 1	5
Annexe 8	Courbes de répartition statistique pour la solution étalon 2	5
Annexe 9	Courbes de répartition statistique pour la solution étalon 3	5
Annexe 10	Courbes de répartition statistique pour l'extrait 1	5
Annexe 11	Courbes de répartition statistique pour l'extrait 2	5
Annexe 12	Courbes de répartition statistique pour le filtre 1	5
Annexe 13	Courbes de répartition statistique pour le filtre 2	5
Annexe 14	Courbes de répartition statistique pour le filtre 3	5
Annexe 15	Courbes de répartition statistique pour le filtre 4	5



**ANNEXE 1**

(1 page)

Courrier électronique d'appel à participation envoyé aux AASQA



**Objet: Quatrième campagne d'inter comparaison organisée par le LCSQA pour l'analyse des HAP**

Bonjour,

Depuis le début de cette année la surveillance des HAP en France et en Europe est obligatoire (directive 2004/107/CE).

Lors du dernier séminaire du LCSQA concernant les polluants visés par la IV<sup>ème</sup> directive fille (directive 2004/107/CE), il a été une fois de plus rappelé **l'importance de participer aux campagnes d'inter comparaison** afin d'une part, de pouvoir comparer les résultats obtenus dans tous les points du territoire, et d'autre part, de permettre aux laboratoires de progresser dans l'analyse des HAP dans l'air ambiant.

Par ce mail, nous vous invitons **à prendre contact avec votre laboratoire d'analyse ou avec les laboratoires d'analyse avec qui vous souhaiteriez travailler**, pour les inviter à participer à cette campagne d'inter comparaison organisée par le LCSQA qui aura lieu durant le premier semestre 2008 (date prévue d'envoi des échantillons: semaine 15).

Pour cela, vous trouverez dans ce mail **un bulletin de pré-inscription** (Référence : INERIS - DRC-08-94289-02544A) qu'ils pourront faire parvenir à l'INERIS par retour de mail **avant le 3 mars 2008** à l'adresse suivante : [eva.leoz@ineris.fr](mailto:eva.leoz@ineris.fr)

Suite à la réception des bulletins de pré-inscription, ils recevront un document décrivant l'essai d'inter comparaison et les consignes à respecter accompagnés du véritable bulletin d'inscription qu'ils devront envoyer à l'INERIS par courrier avant le 17 mars 2008. Ces documents vous seront également adressés par mail.

Lors de cette campagne des étalons de référence préparés par le LNE, des extraits issus des échantillons réels et des morceaux des filtres seront envoyés aux laboratoires participants.

Afin d'adapter au mieux les concentrations des échantillons qui seront envoyés, **nous avons besoin de quelques renseignements.**

Pouvez-vous par retour de mail nous dire :

- à quel/quels laboratoire/s avez vous fait suivre le bulletin de pré-inscription ?
- avec quel type de préleveur vous travaillez pour la mesure des HAP ?
- quel volume d'air représentent les échantillons que vous envoyez à votre laboratoire d'analyse (travaillez vous en regroupant des filtres ?) ?

Merci de votre collaboration

Eva Leoz-Garziandia – INERIS -LCSQA



**ANNEXE 2**

(6 pages)

Document de présentation de l'essai interlaboratoires de 2008



Référence : DRC-08-94289-04444A (6 pages)

### Contexte

Fin 2004, la IV<sup>ème</sup> directive fille concernant les métaux et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) a été adoptée (directive 2004/107/CE). De ce fait, la surveillance du **benzo[a]pyrène (B[a]P)** devient obligatoire dans les zones et/ou les agglomérations dans lesquelles les niveaux de concentration de ce composé sont compris entre 0,4 ng/m<sup>3</sup> et 0,6 ng/m<sup>3</sup>, ainsi que dans les zones et/ou les agglomérations dans lesquelles les niveaux de concentration du B[a]P sont supérieurs à 0,6 ng/m<sup>3</sup>. D'autres HAP sont également à surveiller, mais sur un nombre limité de sites de mesure (Cf. Annexe 1).

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 d'intercomparaison des laboratoires déjà associés aux AASQA, ainsi que des futurs laboratoires qui seront amenés à réaliser les analyses de HAP pour de nouvelles AASQA, est organisé cette année par le laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA).

### Objectifs

Bien que les objectifs de cet essai d'intercomparaison puissent paraître différents, ils restent nécessaires et complémentaires, que ce 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 des 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, en attendant la publication de la future norme CEN EN 15549 qui devra être appliquée pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant, ce type d'exercice permet d'inter-comparer des laboratoires utilisant des techniques analytiques différentes.

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.

De plus, La France a un rôle pionnier dans ce type d'exercice en Europe. Les laboratoires des autres états membres travaillant sur la mesure du B[a]P sont demandeurs, et les résultats pourraient être valorisés au niveau européen.

**Dans ce contexte, les essais organisés dans le cadre du dispositif de surveillance de la qualité de l'air ne sont pas payants et sont basés sur le volontariat des laboratoires, lesquels sont contactés et encouragés à participer par les AASQA.**

**Afin d'écarter toute ambiguïté, des documents d'informations et de consignes sont envoyés aux participants potentiels afin qu'ils soient en mesure de prendre la décision de participer ou non aux essais.**

## **Prescriptions techniques générales – essais intercomparaison**

### **- Inscription à l'essai intercomparaison**

Une **préinscription** a été effectuée par mail durant la semaine 10. **L'inscription définitive** devra être effectuée pour le **08 avril 2008** en renvoyant à l'INERIS le formulaire d'inscription joint dûment rempli.

A réception de l'inscription, l'INERIS répond par courrier précisant la prise en compte de la participation du laboratoire à cet essai d'intercomparaison, et affecte au laboratoire **un numéro d'identification confidentiel** pour cette campagne. Ce numéro d'identification confidentiel devra être indiqué dans tout courrier adressé à l'INERIS.

Le numéro d'identification confidentiel du laboratoire ne sera connu que d'un nombre restreint de personnes collaborant à la coordination de l'essai d'intercomparaison afin de **préserver la confidentialité** de l'identité de chaque participant.

Avec ce numéro d'identification confidentiel seront également fournis, **un identifiant et un mot de passe** qui devront être utilisés lors de la saisie des résultats qui se fera via internet sur le site : [www.ineris.fr/eil](http://www.ineris.fr/eil).

### **- Organisation générale de l'essai**

L'organisation générale de cet essai inter laboratoires est la suivante :

#### ❖ Envoi des documents d'accompagnement et du formulaire d'inscription définitif : **semaine 14**

Trois documents seront envoyés aux participants, par messagerie électronique, quelques semaines avant l'envoi des matériaux d'essai, afin d'informer les participants des consignes et des délais à respecter.

- Document de contexte et objectifs : document à destination des participants et des AASQA, il définit le contexte ainsi que les objectifs de l'essai et décrit son déroulement ;
- Formulaire de consignes : document à destination des participants, il définit les consignes à respecter pour le déroulement de l'essai (paramètres à doser, moyens de conservation mis en œuvre, type de flaconnage utilisé etc....) ;
- Formulaire d'inscription définitif : document à destination des participants, à imprimer et à remplir après lecture du document de consignes et à renvoyer à l'INERIS avant le 08 avril 2008.

#### ❖ Envoi des matériaux d'essai : **semaine 16**

Tous les matériaux d'essai parviendront aux laboratoires participants en un seul envoi.

Les laboratoires recevront dans un même colis :

- Quatre solutions synthétiques reconstituées dans le toluène à partir d'un étalon préparé par le LNE conditionnées dans des flacons de 1,5 ml,
- Deux extraits d'un prélèvement réel réalisé à l'INERIS,
- Trois ou quatre morceaux de filtres de 47 mm issus des prélèvements réels différents réalisés à l'INERIS,

Les documents suivants seront également joints aux matériaux d'essai envoyés :

- Accusé de réception : dès réception des colis, le laboratoire participant doit envoyer ce document dûment rempli à l'INERIS ;
- Une copie des documents envoyés par courrier électronique (formulaire de consignes et document de contexte).



## - Obligations des laboratoires participants à l'essai intercomparaison

Dès réception des échantillons, le laboratoire mettra immédiatement en œuvre des moyens de conservation appropriés et engagera le processus analytique, en appliquant les méthodes qu'il emploie en routine pour l'analyse des HAP présentés dans l'annexe 2.

Un laboratoire, pour des raisons qui lui sont propres, peut ne pas effectuer l'analyse d'une ou de plusieurs substances. Les saisies d'analyses incomplètes sont acceptées.

## - Contrôles à effectuer par l'INERIS et le LNE

Un essai donnera obligatoirement lieu à des contrôles qui seront effectués par l'INERIS et par le LNE. Sur chaque lot correspondant à un envoi aux laboratoires, l'INERIS et le LNE effectueront un essai de répétabilité (homogénéité + stabilité) sur un échantillon au temps :

$t = J+1$  et au temps  $t \cong J+7$ , et au temps  $t \cong J+15$ .

## - Saisie des résultats

Les résultats obtenus seront saisis directement par les laboratoires participants sur le site internet : [www.ineris.fr/eil](http://www.ineris.fr/eil).

Le site internet sera ouvert le 11 avril 2008. Lors de l'ouverture du site il faudra dans un premier temps retrouver l'essai d'intercomparaison approprié dans le menu déroulant.

Cet essai sera identifié de la façon suivante : **08\_HAP\_LCSQA**

Ensuite, il faudra saisir l'**identifiant** et le **mot de passe** reçus avec la lettre de prise en compte de l'inscription aux essais. Ceci ouvrira directement la feuille de saisie spécifique à chaque laboratoire, feuille portant le numéro d'identification confidentiel affecté à chaque laboratoire.

Les laboratoires pourront accéder autant qu'ils le voudront à la feuille de saisie après avoir enregistré les valeurs saisies avec l'onglet **ENREGISTRER**. L'accès sera verrouillé soit :

- volontairement par les laboratoires participant après vérification par chaque laboratoire des résultats saisis et à l'aide de l'onglet **VALIDER**,
- par l'INERIS le **12 mai 2008 à minuit**.

Un pointage des résultats non reçus dans les délais sera effectué afin de s'assurer auprès des participants qu'il ne s'agit pas d'un problème informatique.

## - Examen des résultats et exploitation statistique

L'INERIS procédera à un examen et à une exploitation des résultats de tous les participants en appliquant les normes suivantes en fonction de la nature des matériaux d'essai :

**NF ISO 13528, NF ISO 5725-2, NF ISO 5725-4 et NF ISO 5725-5.**

Dans ces normes sont présentés entre autres les tests suivants :

- Le test de Cochran (variabilité intralaboratoire) : il consiste à comparer l'écart type le plus élevé  $S_{max}$  de la population à la somme de tous les écarts type  $S_i$  de l'ensemble de la population. Le test de Cochran est réalisé de manière itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ou douteuse ne soit plus détectée. A chaque itération, la population est réduite d'un individu. A la fin du test, l'écart type (S) caractéristique de la population ainsi obtenu est considéré comme la valeur de référence pour le paramètre étudié.

- Le test de Grubbs (variabilité interlaboratoire) : il consiste à comparer chaque valeur extrême (moyenne maximale  $X_{max}$  ou moyenne minimale  $X_{min}$ ) à la moyenne de l'ensemble de la population. Le test de Grubbs est réalisé de manière itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ou douteuse ne soit plus détectée. A chaque itération, la population est réduite d'un individu. A la fin du test, la moyenne ( $X$ ) caractéristique de la population ainsi obtenue est considérée comme la valeur de référence pour le paramètre étudié.

Les valeurs de référence consensuelles ainsi obtenues serviront à établir le z-score de chaque participant, pour chaque HAP.

#### - Chronologie

Pour l'essai interlaboratoire LCSQA-HAP-2008, la chronologie des événements sera la suivante :

- Préparation des solutions étalons par le LNE (février 2008), suivi de la stabilité (mars et avril 2008), envoi à l'INERIS des solutions (semaine 15) ;
- Prélèvement à l'INERIS des filtres et contrôle des concentrations obtenues (janvier, février, mars 2008). Conditionnement de la totalité des matériaux d'essai par l'INERIS (semaine 15). Envoi de la totalité des matériaux d'essais par l'INERIS aux laboratoires participants (semaine 16= jour j) ;
- Réception par les laboratoires (semaine 16, j + 1) ;
- Contrôles de l'INERIS au temps  $t = J+1$ , au temps  $t \cong J+7$  et au temps  $t \cong J+15$  des matériaux d'essai préparés par ses soins ;
- Date limite pour la saisie informatique des résultats par les laboratoires sur le site internet de l'INERIS (semaine 20, j = +27) ;
  - Traitement des données et exploitation statistique par l'INERIS ;
- Date prévisionnelle pour l'envoi du rapport final de l'essai inter laboratoire (septembre-octobre 2008).

#### ANNEXE 1 :

Liste des HAP présents dans la directive fille 2004/107/CE du 15 décembre 2004 concernant les métaux ainsi que les hap dans l'air ambiant

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	
Substances	Benzo [a] anthracène Benzo [a] pyrène* Benzo [b] fluoranthène Benzo [j] fluoranthène Benzo [k] fluoranthène Dibenzo [a,h]anthracène Indeno [1,2,3,c-d] pyrène

\* Seul composé pour lequel une valeur cible est donnée (1 ng/m<sup>3</sup> en moyenne annuelle sur les PM<sub>10</sub>)

## ANNEXE 2 :

Liste de HAP retenus pour l'essai d'intercomparaison LCSQA-HAP-2008

(toutes les substances peuvent ne pas être présentes)

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	
Substances	Phénanthrène Benzo [a] anthracène Benzo [a] pyrène Benzo [b] fluoranthène* Benzo [j] fluoranthène * Benzo [k] fluoranthène * Dibenzo [a,h]anthracène Indeno [1,2,3,c-d] pyrène

\* La somme des trois isomères B[b]F, B[k]F et B[j]F sera acceptée et traitée.



**ANNEXE 3**

(3 pages)

Formulaire des consignes pour l'essai interlaboratoires de 2008



Référence : DRC-08-94289-04445A (3 pages)

Le présent document regroupe toutes les instructions concernant :

- la réception et le stockage des colis ;
- l'analyse des échantillons ;
- la remise et l'analyse des résultats ;

### **Réception des matériaux d'essais**

#### **- Composition de l'envoi**

L'envoi se composera de :

- ◆ 4 flacons en verre de 2 ml, référencés **ET<sub>LNE1</sub>**, **ET<sub>LNE2</sub>**, **ET<sub>LNE3</sub>**, et **ET<sub>LNE4</sub>**
- ◆ 2 flacons en verre ambrés de 4 ml, référencé **EX1** et **EX2** ;
- ◆ 3 ou 4 morceaux de filtres de 47 mm issus de deux prélèvements réels différents réalisés à l'INERIS, référencés **F1**, **F2**, **F3** et **F4** ;

Ces échantillons seront expédiés dans des glacières isothermes contenant chacune au moins 1 accumulateur de froid.

Le colis sera accompagné :

- ◆ d'un accusé de réception à remplir et à télécopier, dès réception du colis ;
- ◆ du formulaire de consignes ;
- ◆ du document de contexte.

#### **- Conditions de stockage**

Dès réception des matériaux d'essais, le laboratoire mettra immédiatement en œuvre les moyens de conservation appropriés (par exemple : les matériaux d'essais se trouvant dans des emballages réfrigérés doivent être déballés et placés au froid à 4°C, à l'obscurité) et engagera le processus analytique le plus rapidement possible. Notamment, il est recommandé de procéder à l'étape d'extraction le plus rapidement possible après réception des matériaux d'essais conformément aux normes en vigueur.

#### **- Accusé de réception**

Le laboratoire participant accusera réception des matériaux d'essais à l'aide de l'accusé de réception. On veillera à respecter les points suivants :

- ◆ Vérification des références ;
- ◆ Notification de la date de réception et l'état du matériel ;
- ◆ Renvoi de la glacière ainsi que les accumulateurs de froid à l'adresse ci-dessous
- ◆ Renvoi le jour même de l'accusé de réception par fax ou par mail à :

**INERIS**

**A l'attention d'Eva LEOZ-GARZIANDIA (DRC/AIRE)**

**Eva.leoz@ineris.fr**

**Fax : 03 44 55 63 02**

**par fax, sans page de garde ni confirmation postale**

## Analyses à effectuer :

- Sur chacun des matériaux d'essai envoyé devront être mesurés les substances suivantes :

Phénanthrène	Benzo[j]fluoranthène*
Benzo[a]anthracène	Benzo[k]fluoranthène*
Benzo[a]pyrène	Dibenzo[a,h]anthracène
Benzo[b]fluoranthène*	Indeno[1,2,3,c-d]pyrène

\* La somme des trois isomères B[b]F, B[k]F et B[j]F sera acceptée et traitée.

Référence des flacons :

- ◆ Les flacons référencés **ET<sub>LNE1</sub>**, **ET<sub>LNE2</sub>**, **ET<sub>LNE3</sub>**, et **ET<sub>LNE4</sub>** sont constitués d'une solution étalon dans du toluène, à des concentrations différentes, préparée et certifiée par le LNE à analyser sans autre traitement ;
- ◆ Les flacons référencés **EX1** et **EX2** contiennent des extraits dans du dichlorométhane des prélèvements réel sur filtres de quartz, à analyser sans autre traitement ;
- ◆ Les 3 ou 4 matériaux d'essai solides (filtres de 47 mm en filtre de quartz) référencés **F1**, **F2**, **F3** et **F4** sont contenus dans des boîtes de pétri.

### **Quatre injections de chaque matériau d'essai seront réalisées.**

Ces mesures doivent être considérées comme des essais indépendants : toutes les opérations doivent être répétées, depuis le prélèvement dans les flacons jusqu'à l'expression du résultat final.

Un participant peut, pour des raisons qui lui sont propres, ne pas remettre de résultats sur un ou plusieurs des paramètres indiqués ci-dessus.

## Remise des résultats

- Expression des résultats

Les résultats devront être saisis par les laboratoires participants sur les feuilles de calcul accessibles sur le site internet : [www.ineris.fr/eil](http://www.ineris.fr/eil) à partir du 11 avril 2008 et après avoir saisi l'**identifiant** et le **mot de passe** spécifique à chaque laboratoire.

Les résultats devront tous être exprimés dans les unités suivantes :

- ⇒ Les teneurs en HAP en **ng/ml** avec **2 chiffres maximum** après la virgule pour les flacons référencés **ET<sub>LNE1</sub>**, **ET<sub>LNE2</sub>**, **ET<sub>LNE3</sub>**, et **ET<sub>LNE4</sub>** et **EX1** et **EX2**,
- ⇒ Les teneurs en HAP en **ng** avec **2 chiffres maximum** après la virgule pour les matériaux référencés **F1**, **F2**, **F3** et **F4**.

**Tout résultat remis sous la forme d'un seuil de quantification (< x unité) donnera lieu à la prise en compte du seuil indiqué comme résultat analytique.** L'organisateur écartera ces réponses de l'établissement des valeurs de référence chaque fois que leur nombre introduirait un biais dans la description statistique de la population.



## - Transmission des résultats

La date limite d'envoi des résultats est indiquée sur la feuille de saisie informatique de résultats. En général, la date limite d'envoi des résultats est fixée à **trois semaines** à la réception des échantillons.

Le traitement statistique des résultats sera effectué par l'INERIS, conformément aux prescriptions de la norme NF ISO 13528. Veiller à respecter les points suivants sur les imprimés :

- ◆ Vérifier le code confidentiel sur la feuille de saisie,
- ◆ Exprimer les résultats conformément aux indications (unités et décimales) ;
- ◆ Indiquer la méthode d'analyse utilisée ;
- ◆ Indiquer les dates d'extraction et d'analyse ;
- ◆ Indiquer les méthodes d'extraction, de concentration, de purification, de dosage et d'étalonnage ;
- ◆ Conserver au laboratoire un double de l'imprimé.

## - Examen statistique

L'examen statistique des résultats de l'essai aura lieu de la semaine 21 à la semaine 24. Les résultats de l'essai ainsi que les courbes de répartition seront transmis aux participants à la fin des opérations d'examen statistique c'est à dire fin septembre-octobre 2008.



**ANNEXE 4**

(1 page)

Laboratoires participant à l'essai interlaboratoires de 2008



**Laboratoires (par ordre alphabétique) :**

- ATMO Picardie, Amiens
- CARSO, Lyon
- Courtage Chimie Service, Marseille
- IANESCO, Poitiers
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Verneuil-en-Halatte
- Institut Pasteur de Lille, Lille
- Laboratoire Départemental d'Analyse de la Charente Maritime (LDA 17), La Rochelle
- Laboratoire de Rouen
- Laboratoire des Pyrénées, Lagor
- Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP), Paris
- LARA Europe Analyses, Toulouse
- Micropolluants technologie, Thionville
- TERA Environnement, Crolles
- Université de Corse, Corte



**ANNEXE 5**

(4 pages)

Présentation du traitement statistique mis en oeuvre pour cet essai interlaboratoires





## Traitement statistique

Pour les traitements statistiques des données de cet essai interlaboratoires les méthodes suivantes ont été appliquées :

### 1. Détermination de la moyenne et de l'écart-type robuste (NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5)

La valeur assignée pour chaque niveau de concentration faisant l'objet de l'exercice de comparaison interlaboratoire est déterminée, conformément aux procédures des normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5, en appliquant la méthode robuste de l'analyse des données.

La valeur assignée est prise égale à la moyenne robuste des résultats fournis par les participants de l'essai interlaboratoire (cf. annexe C de la norme NF ISO 13528). La moyenne robuste  $x_j^*$  au niveau de concentration  $j$  est calculée en appliquant l'algorithme A. Les itérations sont répétées jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est-à-dire jusqu'à ce que le 3<sup>ème</sup> chiffre significatif de la moyenne et de l'écart-type robuste demeure inchangé. Ces tests statistiques sont complétés par une estimation robuste des écarts-types au moyen de « l'algorithme S » (annexe C de la norme NF ISO 13528 ou au §6.3 de la norme NF ISO 5725-5).

La norme NF ISO 5725-5 (§6.1.4), permettant de déterminer la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode de mesurage, préconise d'appliquer aux données les tests de valeurs aberrantes (test de Grubbs et test de Cochran) et les vérifications de cohérence (statistiques  $h$  et  $k$  de Mandel), de façon à ce que les participants et l'organisateur, dans une démarche d'amélioration, tirent profit d'une recherche des causes ayant conduit à l'obtention de ces valeurs ou des configurations incohérentes ou aberrantes.

Des situations particulières (résultat inférieur à la Limite de Quantification, erreur de dilution ou de restitution dans l'unité imposée) peuvent parfois amener à exclure certaines valeurs du calcul de la valeur assignée par la moyenne robuste de l'algorithme A. Ces exclusions sont réalisées avant la réalisation des tests statistiques comme annoncé dans le document de présentation de l'essai.

Pour un niveau de concentration  $j$  donné, la moyenne  $\bar{x}_{ij}$  de chacun des  $p$  participants est calculée puis les  $p$  moyennes sont classées par ordre croissant.

- La valeur initiale de la moyenne robuste  $x_j^*$  au niveau de la concentration  $j$ , est égale à la médiane des  $p$  moyennes.

$$x_j^* = \text{médiane de } \bar{x}_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

La valeur initiale de l'écart-type robuste  $s_j^*$  au niveau de concentration  $j$  est égale à :

$$s_j^* = 1,483 \times \text{médiane de } |\bar{x}_{ij} - x_j^*| \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

- La valeur de  $x_j^*$  est mise à jour comme suit :

$$\varphi = 1,5 \times s_j^*$$

$$\text{Pour chaque valeur } \overline{x_{ij}}, \text{ il est calculé : } x_{ij}^* = \begin{cases} x_j^* - \varphi & \text{si } \overline{x_{ij}} < x_j^* - \varphi \\ x_j^* + \varphi & \text{si } \overline{x_{ij}} > x_j^* + \varphi \\ x_{ij}^* & \text{sinon} \end{cases}$$

La nouvelle valeur de moyenne robuste est égale à :

$$x_j^* = \sum_{i=1}^p \frac{x_{ij}^*}{p}$$

La nouvelle valeur d'écart-type robuste est égale à :

$$s_j^* = 1,134 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_{ij}^* - x_j^*)^2}{p-1}}$$

Pour chaque essai au niveau de concentration  $j$ , il est calculé un écart-type de répétabilité  $S_{rj}$  et un écart-type interlaboratoire  $S_{Lj}$ .

### Écart-type de répétabilité $S_{rj}$ :

L'écart-type de répétabilité est calculé comme suit :

$$S_{rj} = \left( w_j^* \right)$$

Où :

$w_j^*$  est l'étendue robuste au niveau de concentration  $j$ , obtenue par application de « l'algorithme S ».

L'algorithme S fournit une valeur combinée robuste des étendues auxquelles il est appliqué.

Pour un niveau de concentration  $j$  donné, l'étendue  $w_{ij}$  entre les 2 résultats de mesurages de chacun des  $p$  participants est calculée puis les  $p$  étendues sont classées par ordre croissant.

- La valeur initiale de  $w_j^*$  au niveau de concentration  $j$ , est égale à la médiane des  $p$  étendues.

$$w_j^* = \text{médiane de } w_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

- La valeur de  $w_j^*$  est mise à jour comme suit :

$$\psi = \eta \times w_j^*$$

$$\text{Pour chaque valeur } w_{ij}, \text{ il est calculé : } w_{ij}^* = \begin{cases} \psi & \text{si } w_{ij} > \psi \\ w_{ij} & \text{sinon} \end{cases}$$

La nouvelle valeur d'étendue robuste est égale à :

$$w_j^* = \xi \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p w_{ij}^{*2}}{p}}$$

$$\text{Avec } \begin{cases} \eta = 1,645 \\ \xi = 1,097 \end{cases}$$

L'estimation robuste de  $w_j^*$  est répétée par itération jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est à dire que le 3<sup>ième</sup> chiffre significatif de  $w_j^*$  ne change plus.

### Écart-type interlaboratoire $S_{Lj}$ :

L'écart-type interlaboratoire  $S_{Lj}$  est calculée comme suit :

$$S_{Lj} = \sqrt{\frac{S_{dj}^2 - S_{rj}^2}{n}}$$

Où :

$S_{dj}$  est une estimation robuste de l'écart-type des moyennes des laboratoires au niveau de la concentration  $j$ , soit  $S_{dj} = s_j^*$

$n$  est le nombre de mesurages réalisés par chaque laboratoire soit  $n = 2$ .

Si  $\frac{S_{dj}^2 - S_{rj}^2}{n} < 0$  alors  $S_{Lj} = 0$ .

### Écart-type de reproductibilité et intervalle élargi de reproductibilité au niveau de concentration $\underline{j}$ :

La réalisation des essais par plusieurs participants simultanément permet de déterminer l'écart-type de reproductibilité à partir des écarts-types de répétabilité et interlaboratoires. Les écarts-types de répétabilité et inter-laboratoires sont déterminées par une estimation robuste en suivant la procédure décrite dans la norme NF ISO 5725-5.

- L'écart-type de reproductibilité  $S_{Rj}^2$  et l'intervalle élargi de reproductibilité  $U_{CRj}$  au niveau de concentration  $j$  sont donnés par les équations qui suivent :

$$S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2 \quad \text{et} \quad U_{CRj} = k \times S_{Rj}$$

avec un facteur d'élargissement  $k$  égal à 2.

## 2. Droite de Henry (NF X 06-050, étude de la normalité d'une distribution)

La droite de Henry est une méthode graphique permettant de visualiser la normalité d'une population pour chacun des composés analysés. Elle part de l'hypothèse que les résultats des participants peuvent être décrits par une loi normale. Deux droites sont donc superposées sur un graphique : la droite de Henry théorique, représentant la répartition des résultats appartenant à une population idéale décrite par une loi normale ; et celle observée tracée à partir des résultats obtenus.

Dans l'étape appelée, « identification de résultats potentiellement aberrants par les experts », les droites de Henry sont utilisées afin d'écarter les laboratoires donnant des valeurs aberrantes.

## 3. Test de Cochran – Variabilité intralaboratoire

Le test de Cochran est un test de variabilité intra-laboratoire par comparaison de la variabilité interne de chaque participant à celle de l'ensemble de la population représentée par l'écart-type moyen  $S_L$ , ceci afin d'éliminer les valeurs d'écart-type aberrants, du calcul des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité.

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}$$

La valeur de C est ensuite comparée aux valeurs du test de Cochran tabulées dans la norme NF ISO 5725-2 :

- Si  $C \leq$  valeur critique à 5%, le candidat est considéré comme correct pour le paramètre étudié
- Si  $C >$  valeur critique à 5% et si  $C \leq$  valeur critique à 1%, le candidat est considéré comme douteux et est isolé
- Si  $C >$  valeur critique à 1%, le candidat est considéré comme aberrant et est exclu.

Le test de Cochran est réalisé de manière itérative jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ou douteuse ne soit plus détectée. A chaque itération, la population est réduite d'un individu.

#### 4. Test de Grubbs - Variabilité interlaboratoire

Ce test consiste à comparer chaque valeur extrême (moyenne maximale  $X_{max}$  ou moyenne minimale  $X_{min}$ ) à la moyenne de l'ensemble de la population, ceci afin d'éliminer les moyennes aberrantes du calcul de la moyenne générale de l'essai.

$$G = \frac{X_{i \max} - \bar{X}}{S}$$

avec S : écart type de l'essai

La valeur G est ensuite comparée aux valeurs données dans les tables :

- Si  $G \leq$  valeur critique à 5%, le candidat est considéré comme correct pour le paramètre étudié.
- Si  $G >$  valeur critique à 5% et si  $C \leq$  valeur critique à 1%, le candidat est considéré comme douteux et est isolé.
- Si  $G >$  valeur critique à 1%, le candidat est considéré comme aberrant et est exclu.

Les valeurs aberrantes du test de Cochran ne sont pas incluses dans ce test. Le test de Grubbs est réalisé de manière itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ou douteuse ne soit plus détectée. A chaque itération, la population est réduite d'un individu.

#### 5. Critère d'évaluation des résultats des laboratoires : Z-score et Z-Score robuste

Une autre méthode d'évaluation de la performance de chaque laboratoire pour chaque composé mesuré faisant l'objet de l'essai interlaboratoire, consiste à évaluer un score individuel en transformant la distribution observée en une distribution centrée réduite.

Le Z-score ( $Z_i$ ) et Z-Score robuste ( $Z_{i-robuste}$ ) du laboratoire  $i$  sont obtenus par application des formules suivantes :

$$Z_i = \frac{\bar{X}_{ij} - \bar{X}}{S} \qquad Z_{i-robuste} = \frac{\bar{x}_{ij} - x_j^*}{\sigma_j}$$

Ils peuvent être employés au travers du calcul du biais du laboratoire.

Le biais du laboratoire  $i$  pour un polluant et un essai donné, est l'écart entre la valeur assignée et la concentration mesurée par le laboratoire.

Où :

$\hat{\sigma}_j$  est l'estimation de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude au niveau de concentration j calculé à partir de l'algorithme A,

$\bar{x}_{ij}$  est la concentration moyenne mesurée par le laboratoire i au niveau de concentration j,

$x_j^*$  est la valeur assignée pour le niveau de concentration j considéré selon la norme NF ISO 5725-5.

$\bar{X}$  et  $S$  sont les moyennes et écarts-types de l'essai déterminés pour un matériau d'essai selon la norme NF ISO 5725-2

Un laboratoire dont le score z est supérieur 3,0 ou inférieur -3,0 fera l'objet d'un « signal d'action ». Un score z est supérieur 2,0 ou inférieur -2,0 donne lieu à un signal d'avertissement à destination du laboratoire concerné (§7.4.2 norme NF ISO 13528).

## 6. Règles de marquage des laboratoires par les Zr-scores

Le tableau ci-dessous présente les règles de marquage utilisées dans les tableaux 16 pour présenter les résultats des tests statistiques utilisés pour exploiter les données des laboratoires.

<b>3.56</b>	Laboratoire présentant un $ Z_i  \geq 3$
	Les exclus pour dispersion (Aberrants du test de Cochran) sont sur fond gris en colonne 'Cvr'
0.12 EE	Laboratoire exclu à priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS, ou données exprimés en tant que < LD)
0.12 EC	Laboratoire exclu à cause d'une trop forte dispersion (Test de Cochran)
0.12 EG	Laboratoire exclu à cause d'une moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
<u>0.12</u> IC	Laboratoire isolé à cause d'une trop forte dispersion (Test de Cochran)
<u>0.12</u> IG	Laboratoire isolé à cause d'une moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
ND	Laboratoire n'ayant pas détecté la substance, ni précisé le seuil de détection
NA	Laboratoire n'ayant rendu qu'un ou pas de résultat (non analysé)

**ANNEXE 6**

(8 pages)

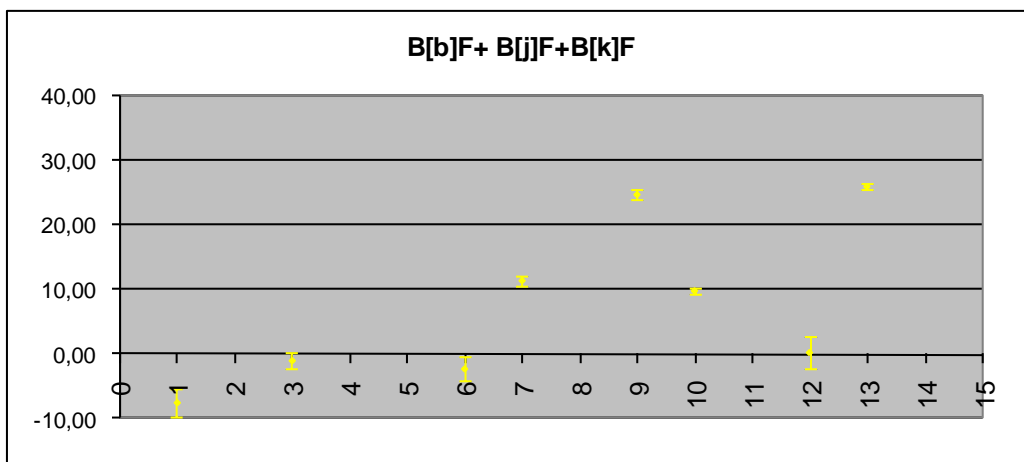
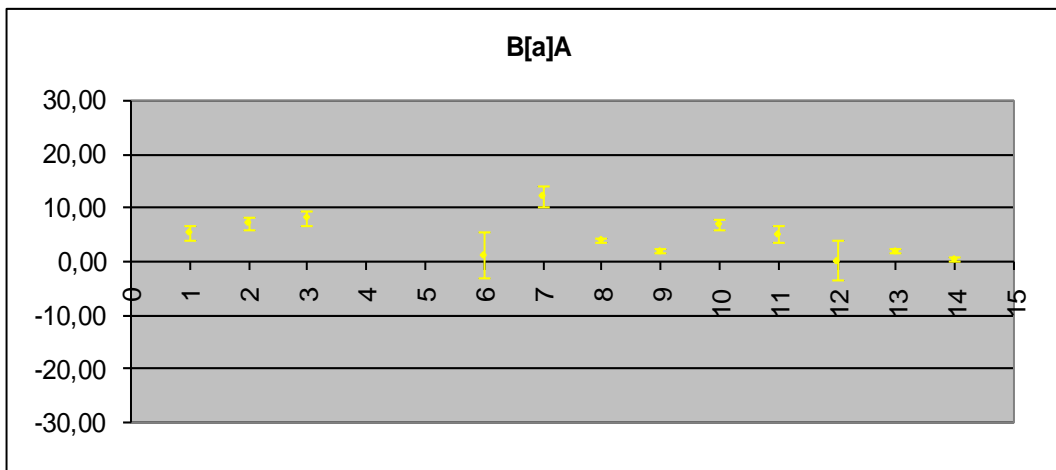
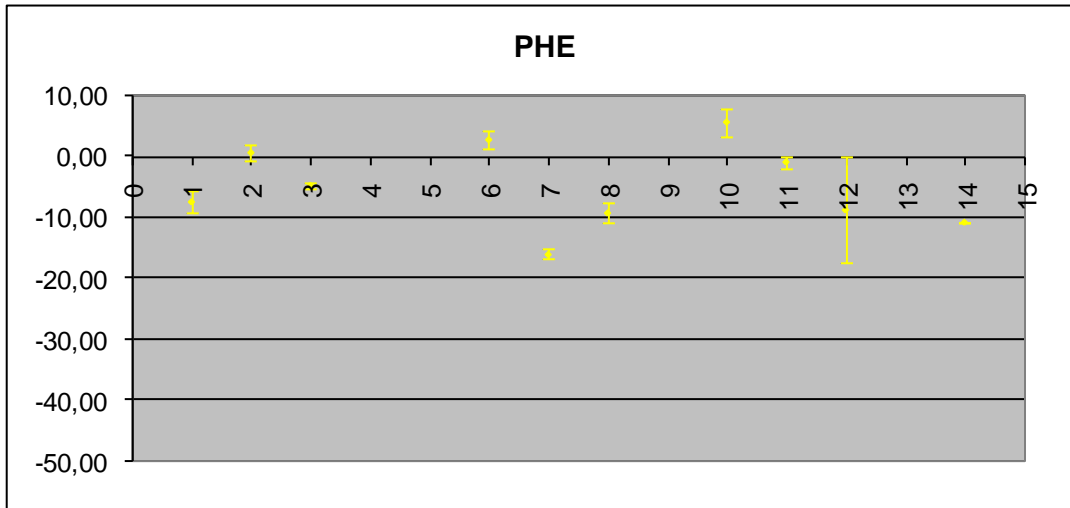
Comparaison des valeurs brutes aux valeurs certifiées pour les MRC

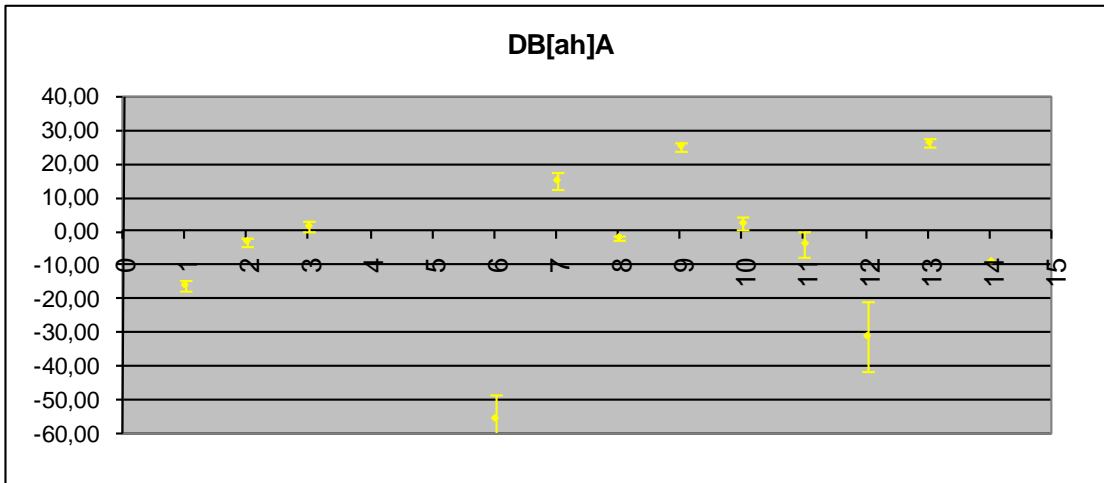
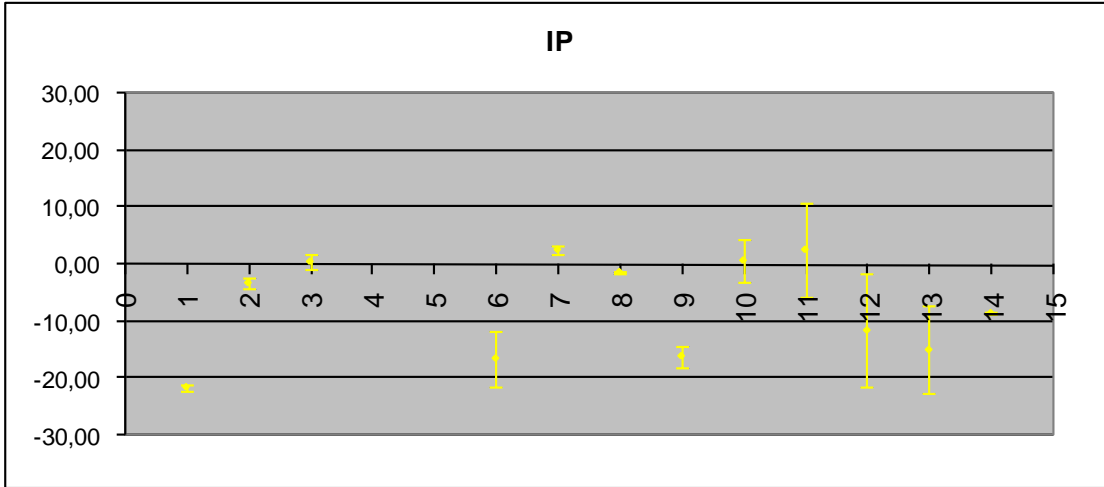




## ETALON 1

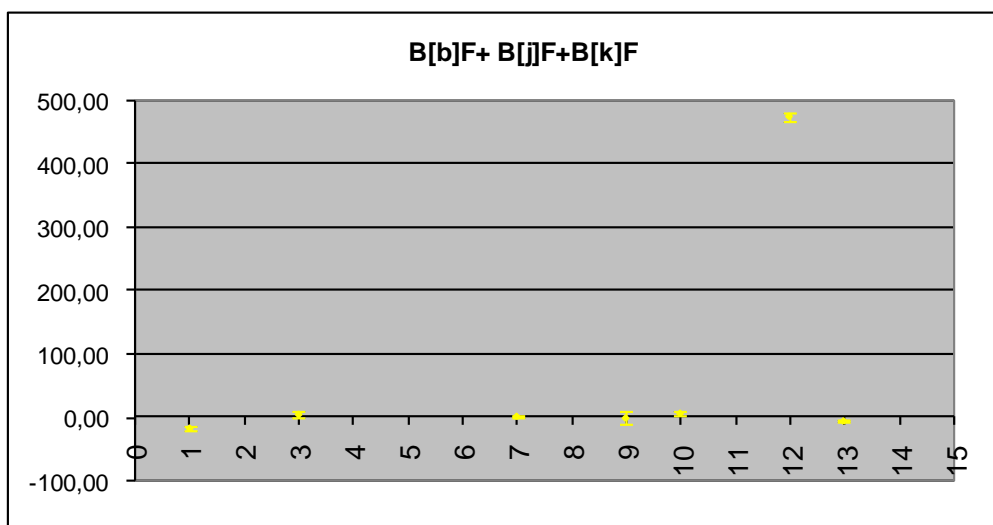
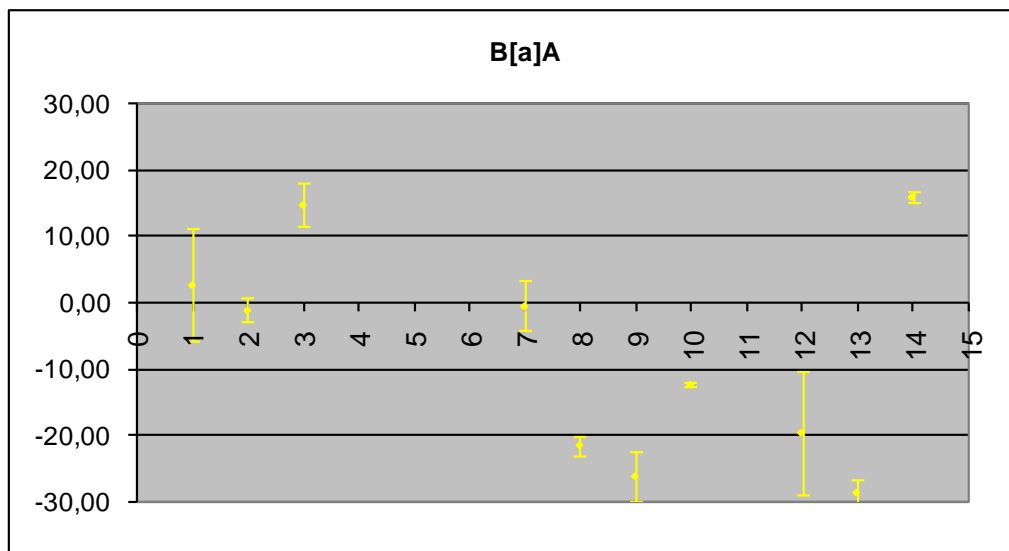
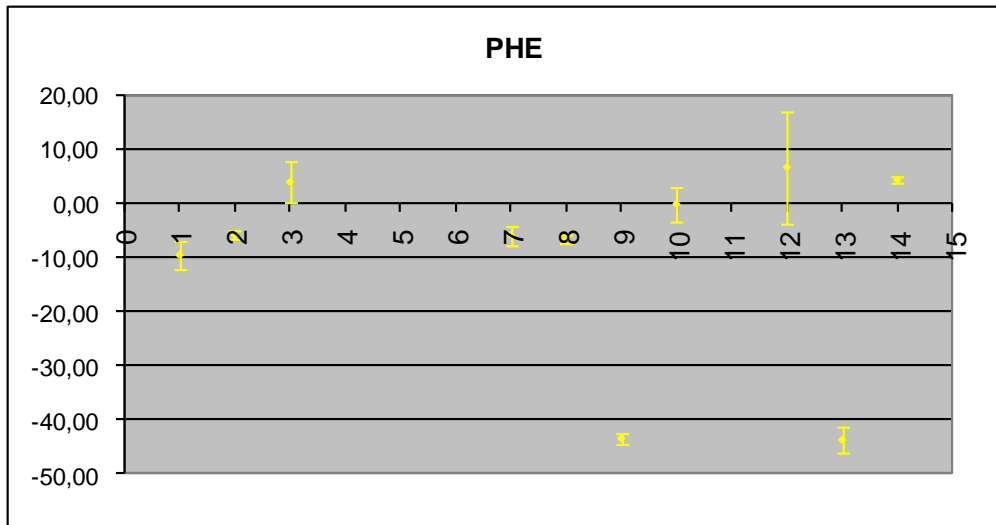
Les laboratoires ayant rendu des résultats sous la forme « < LD » n'apparaissent pas sur les graphiques.

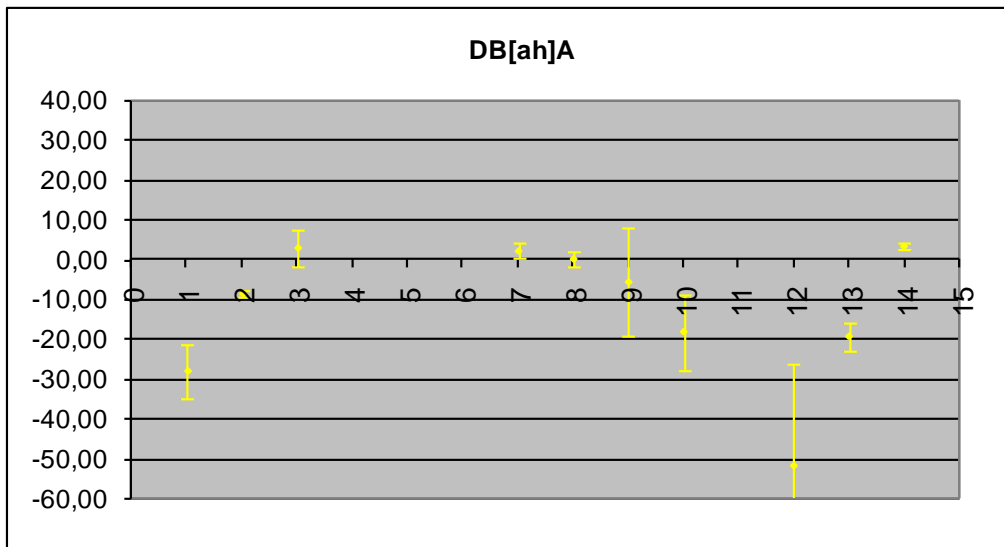
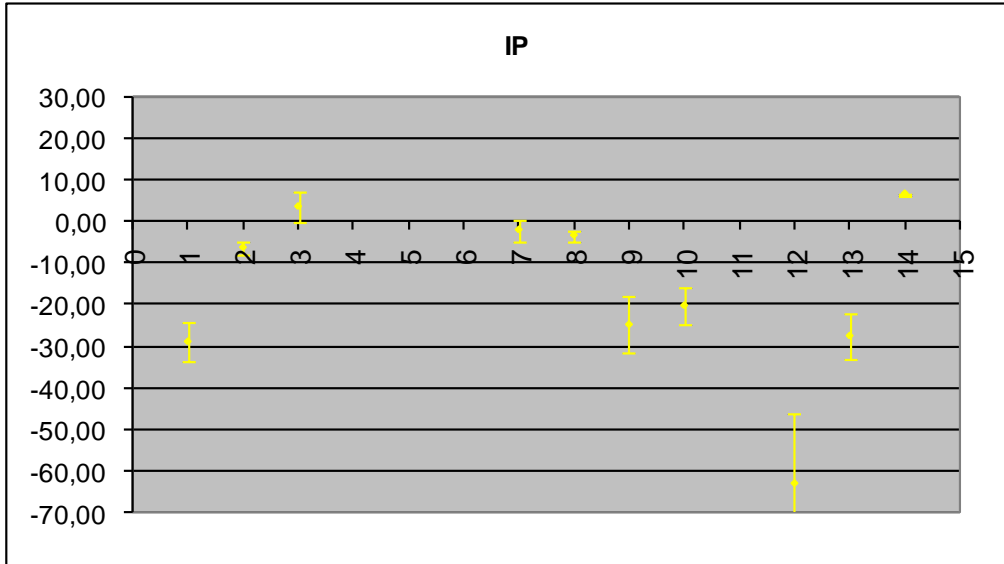




## ETALON 2

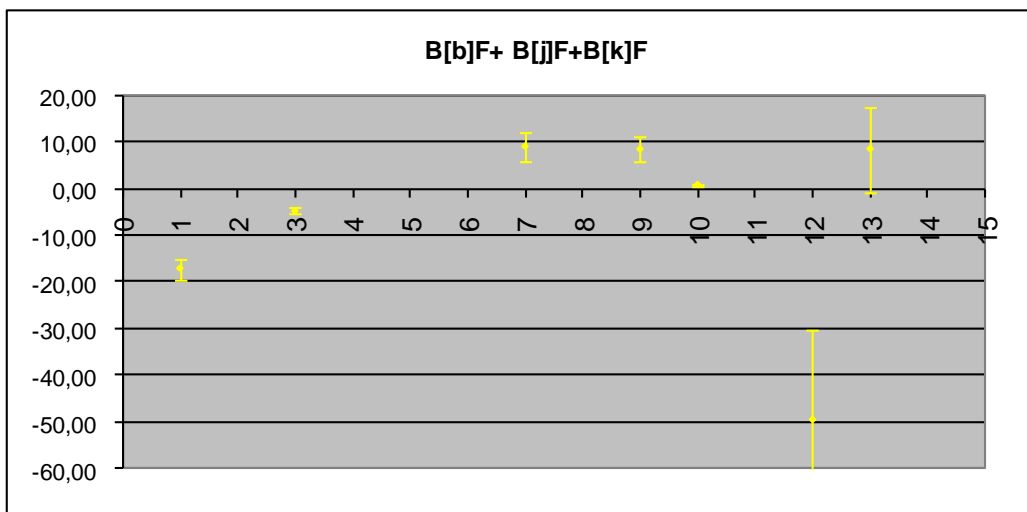
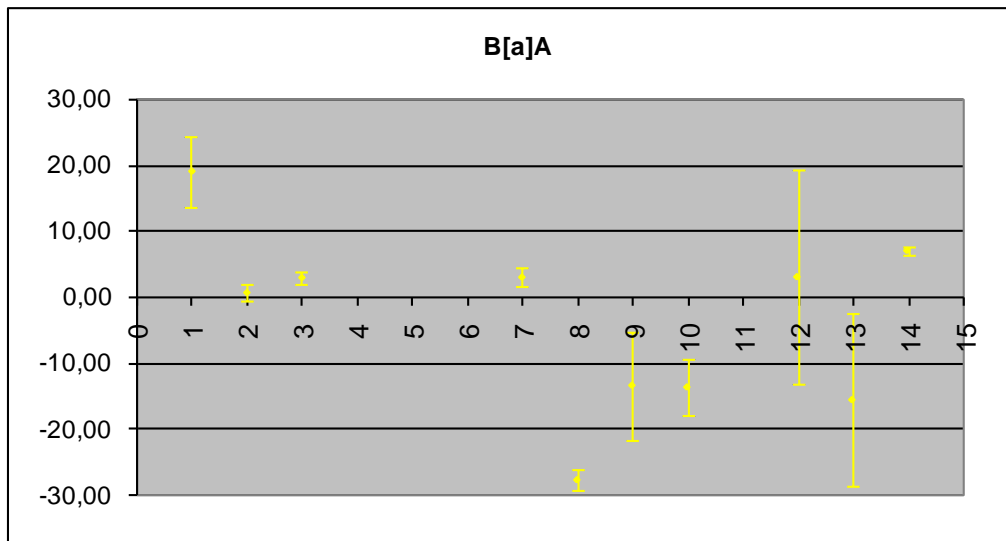
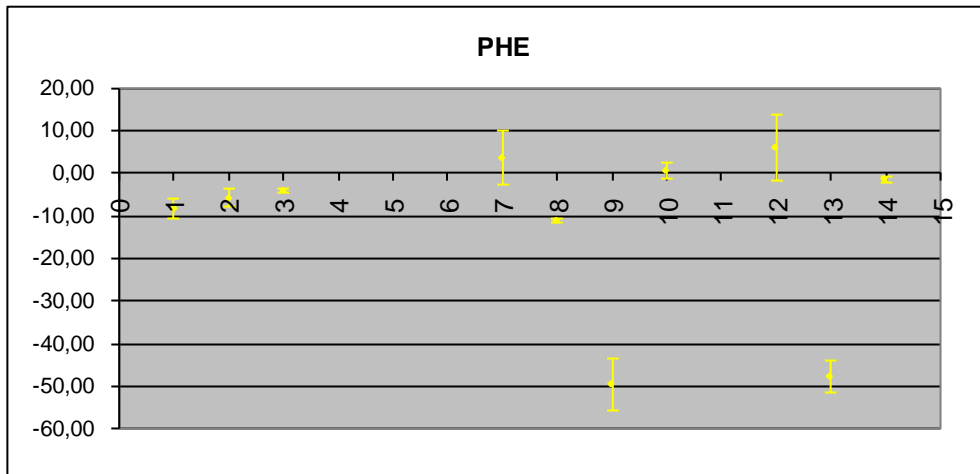
Les laboratoires ayant rendu des résultats sous la forme « < LD » n'apparaissent pas sur les graphiques.

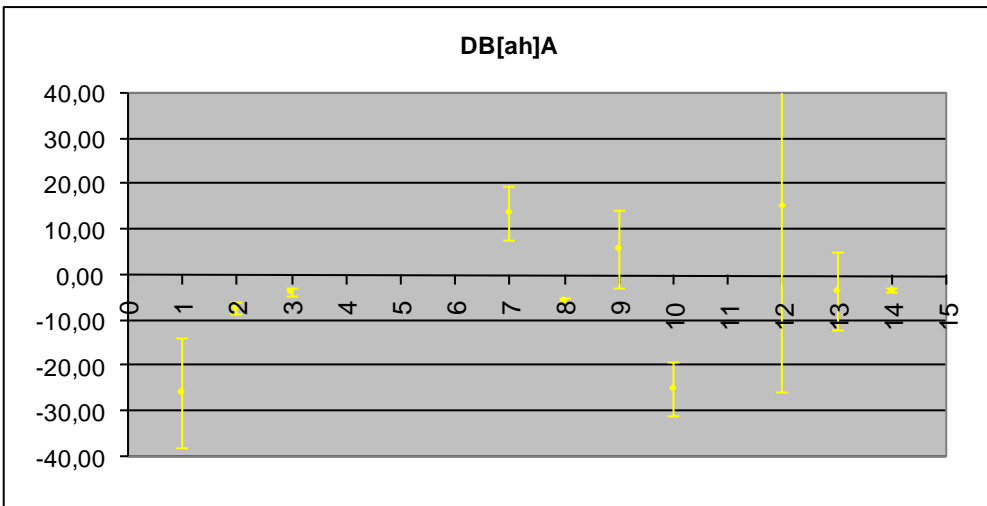
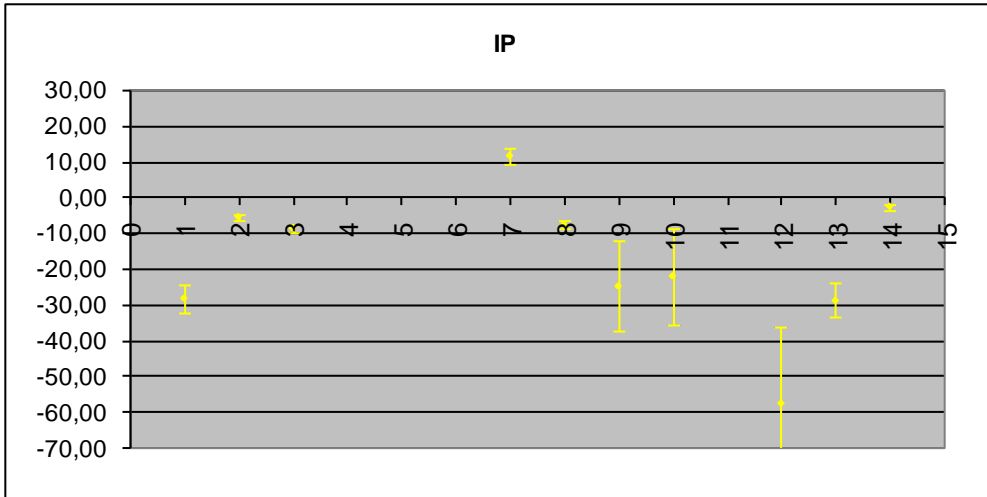




### ETALON 3

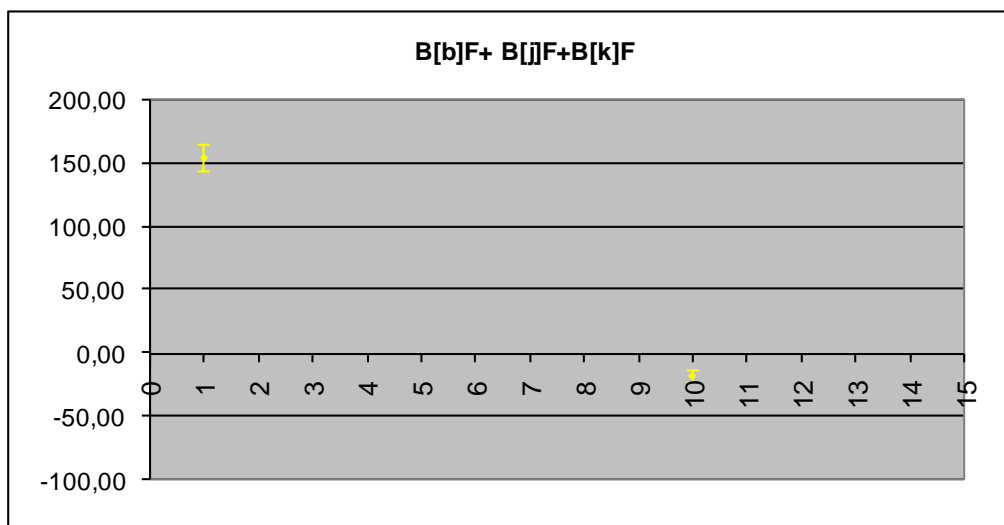
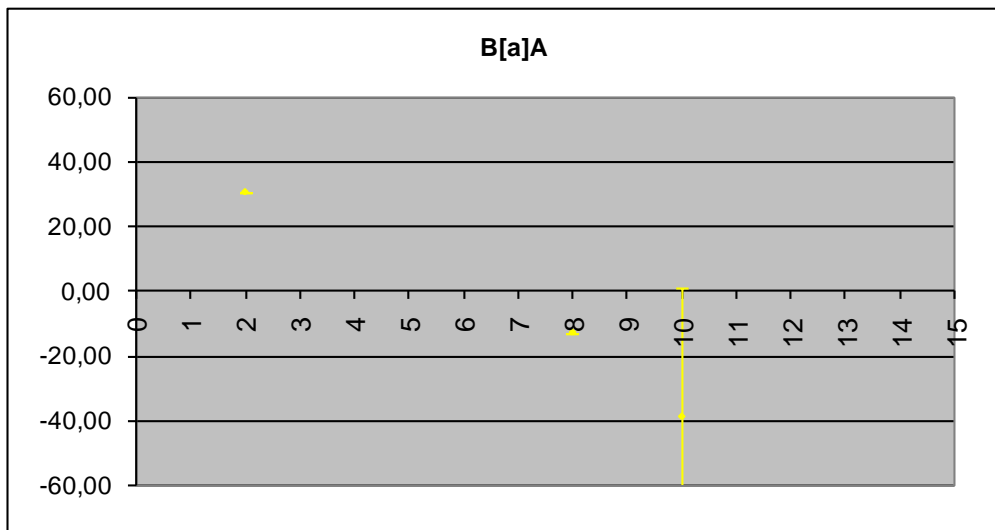
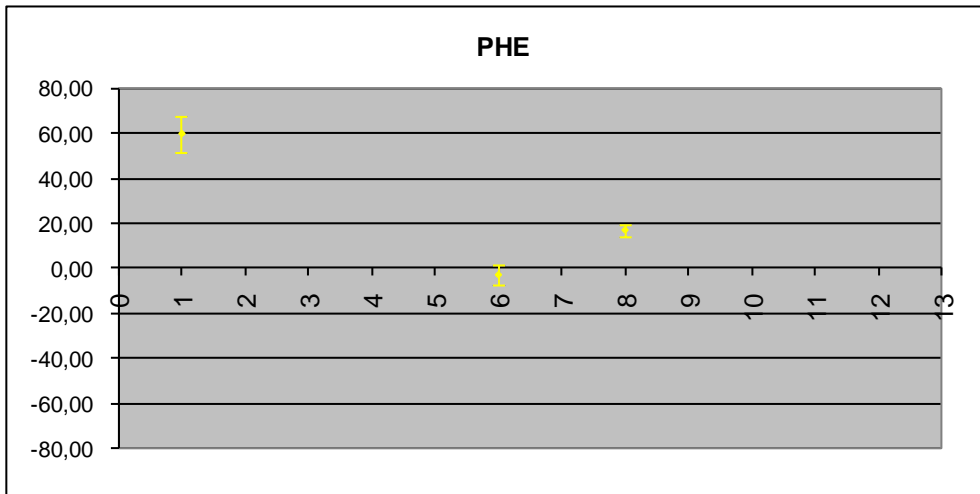
Les laboratoires ayant rendu des résultats sous la forme « < LD » n'apparaissent pas sur les graphiques.

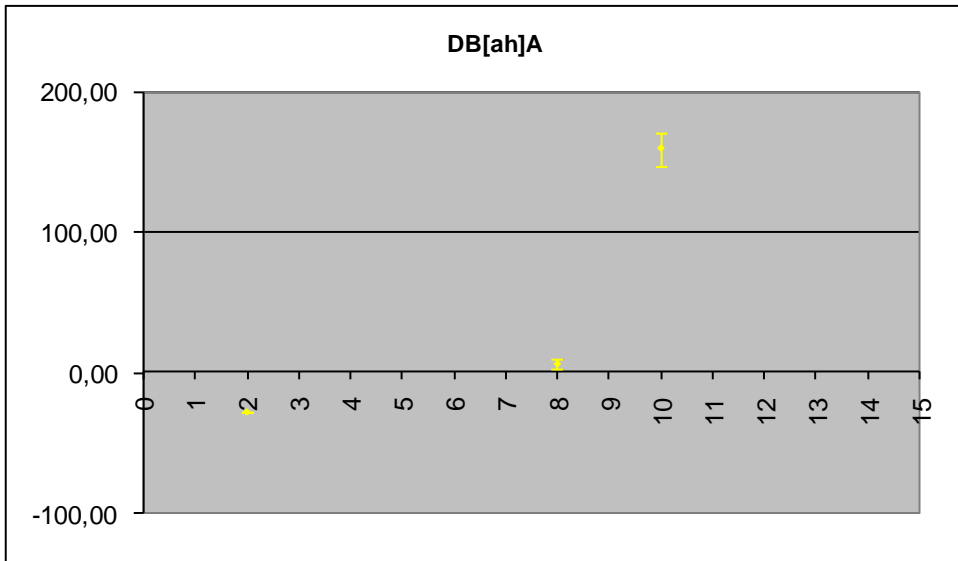
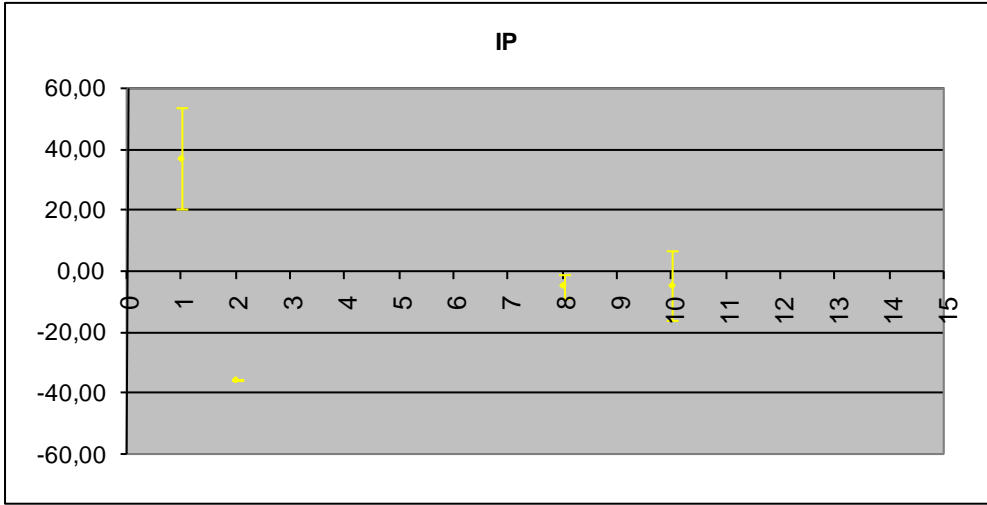




## ETALON 4

Les laboratoires ayant rendu des résultats sous la forme « < LD » n'apparaissent pas sur les graphiques.





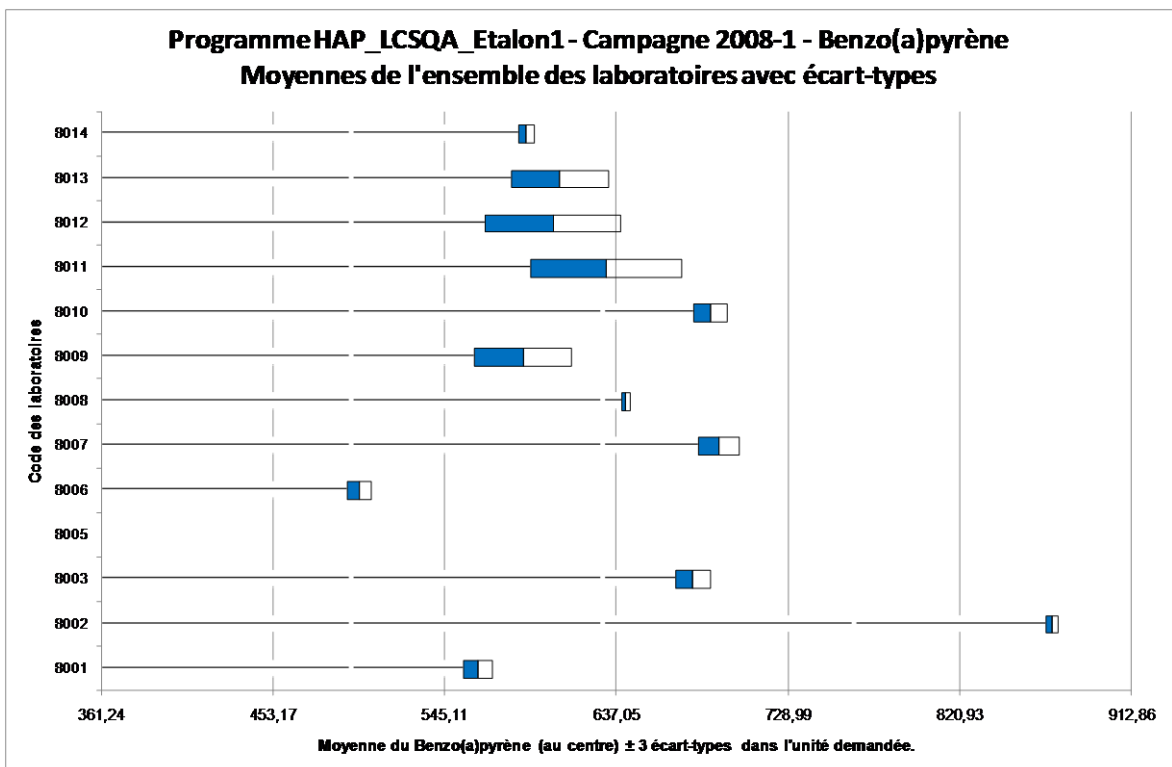
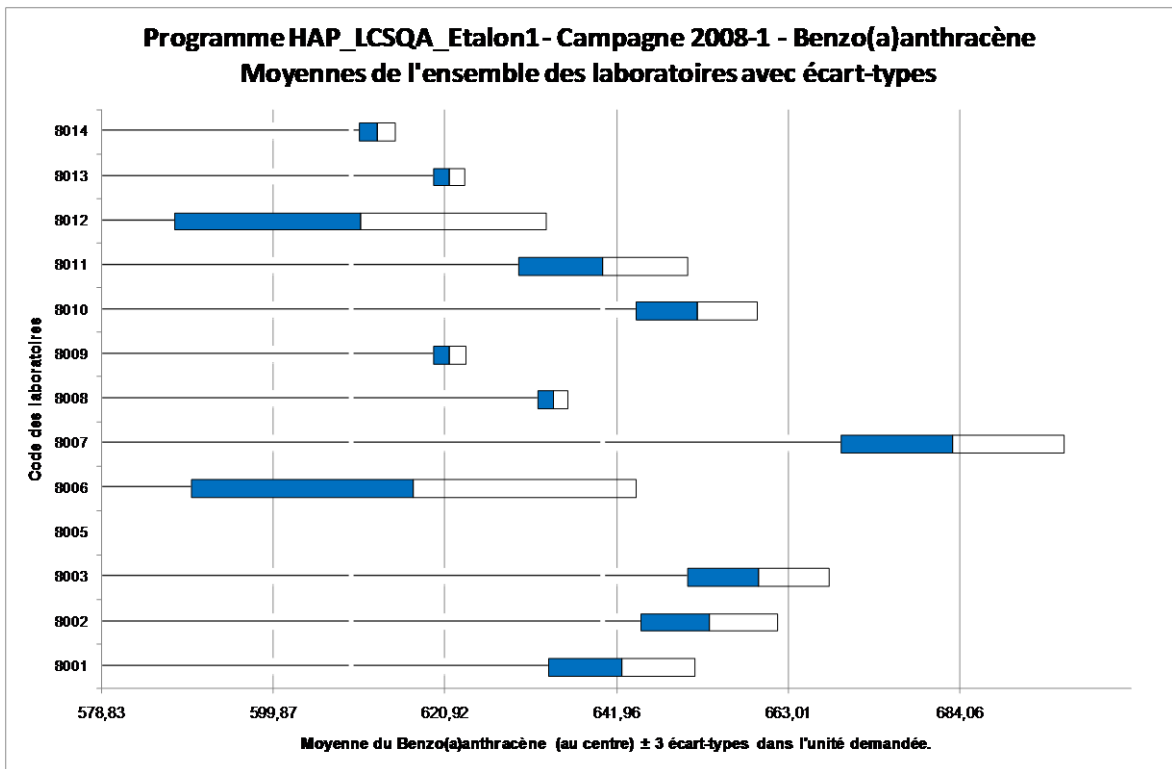


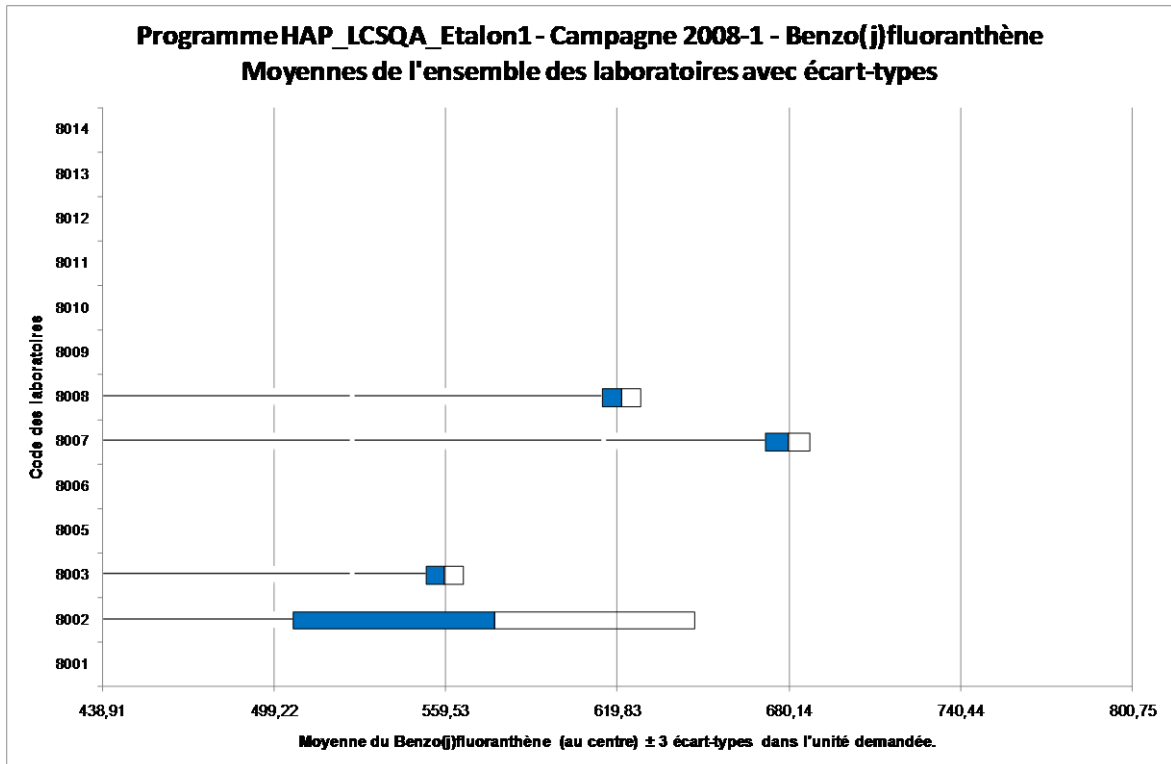
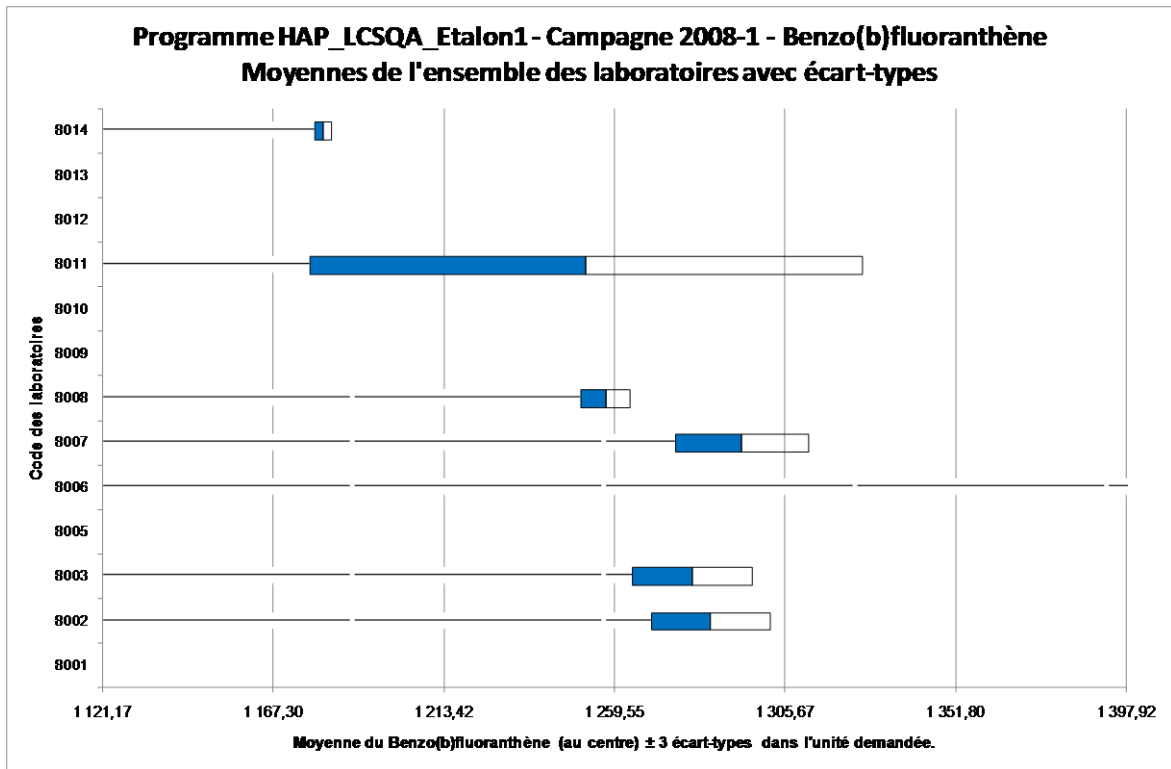
**ANNEXE 7**

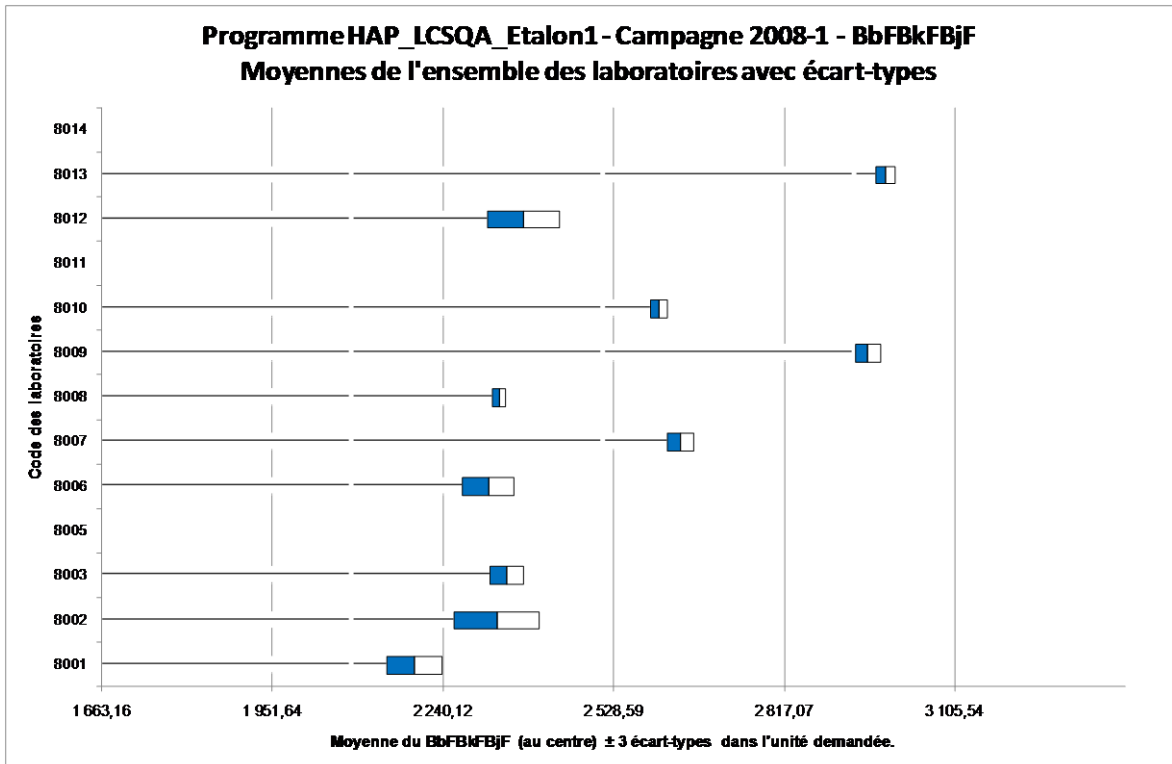
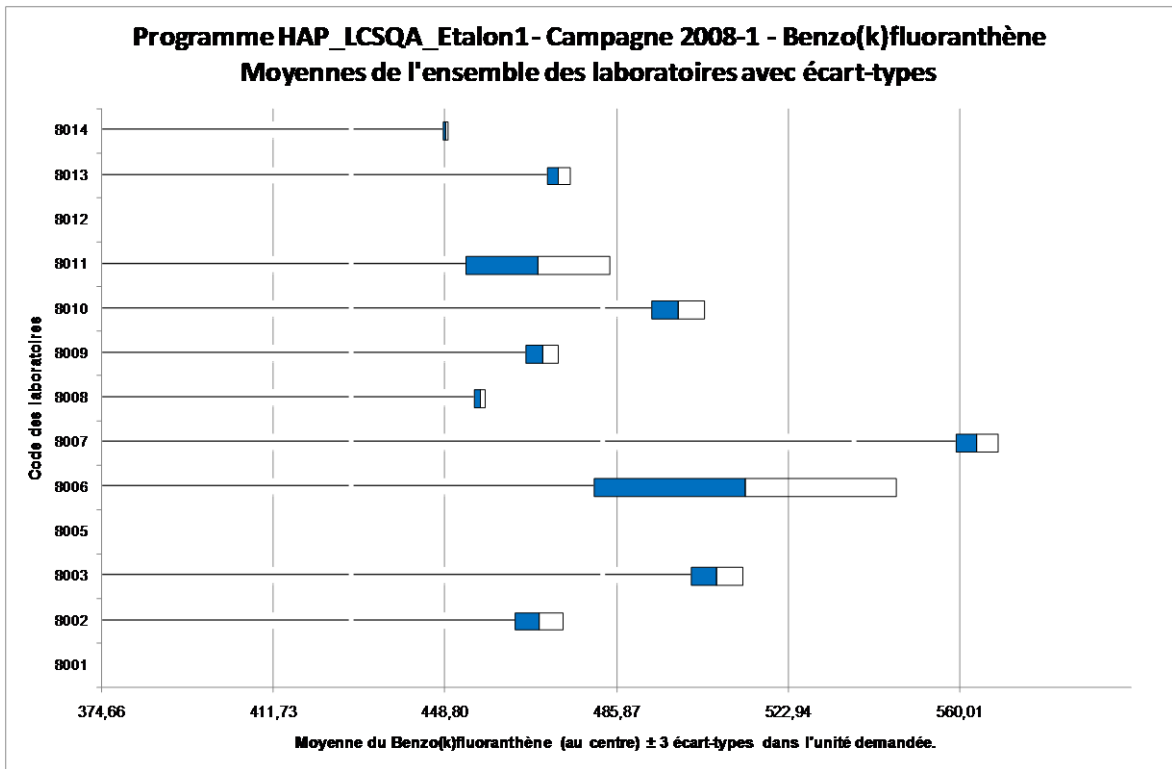
(5 pages)

Courbes de répartition statistique pour la solution étalon 1



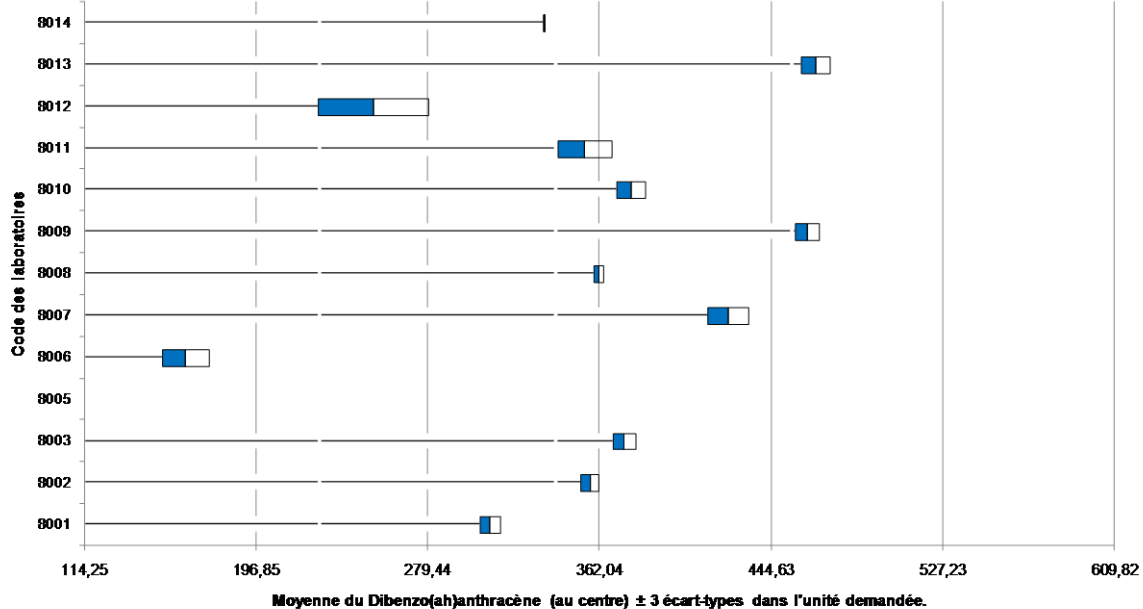






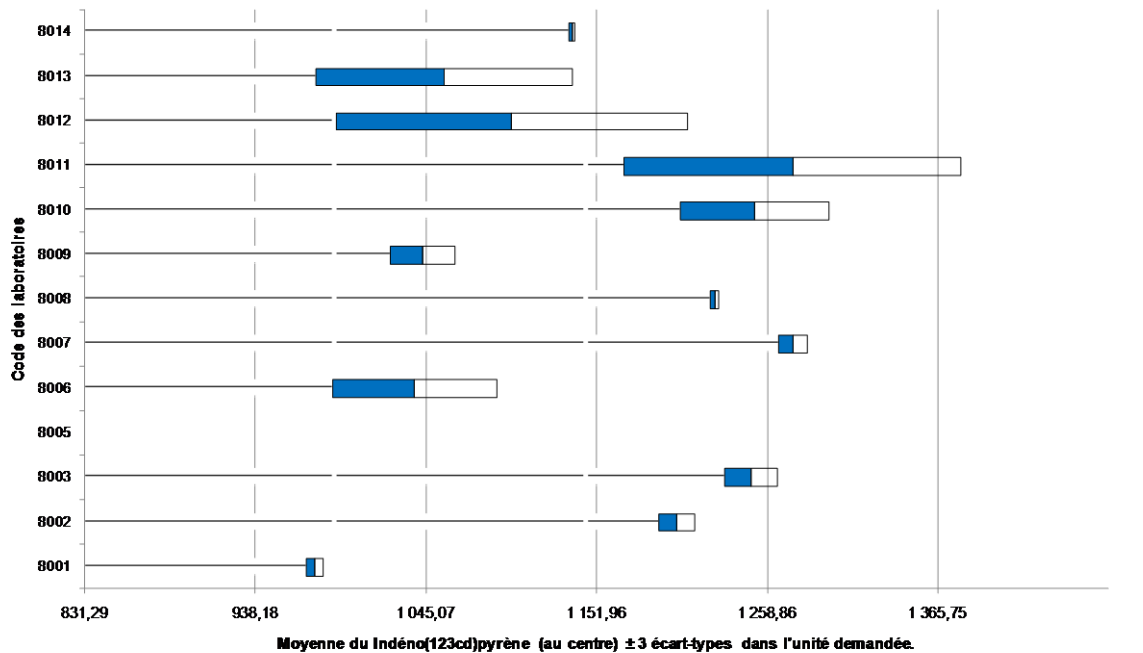
**Programme HAP\_LCSQA\_Etalon1 - Campagne 2008-1 -  
Dibenzo(ah)anthracène**

**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

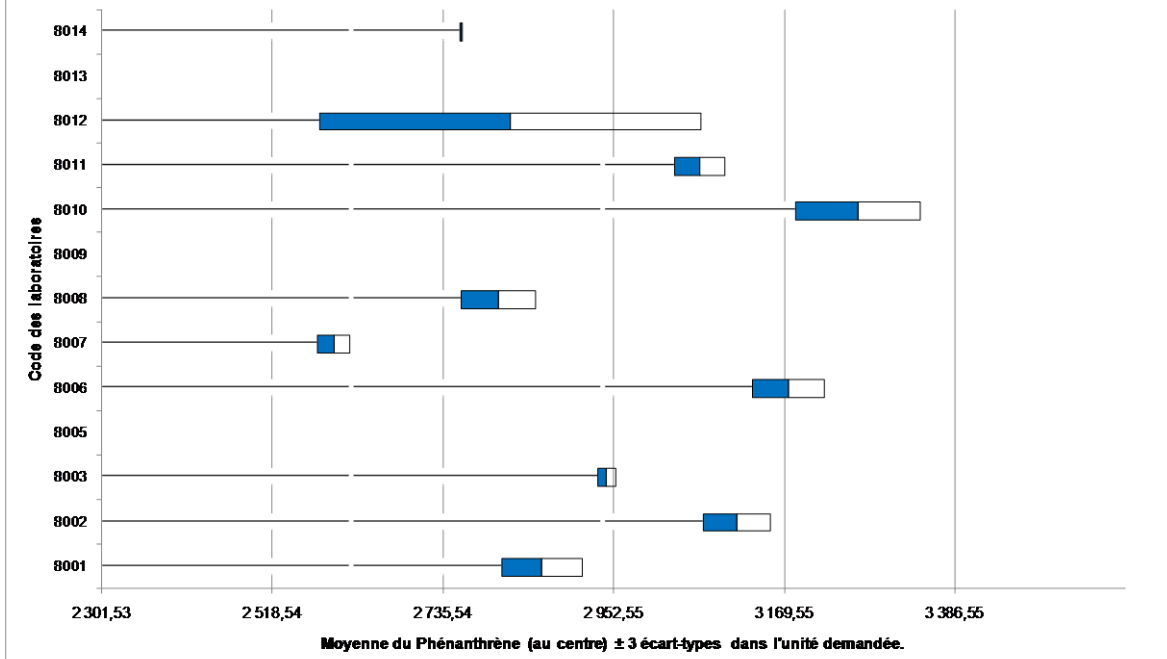


**Programme HAP\_LCSQA\_Etalon1 - Campagne 2008-1 - Indéno(123cd)pyrène**

**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**



**Programme HAP\_LCSQA\_Etalon1 - Campagne 2008-1 - Phénanthrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**





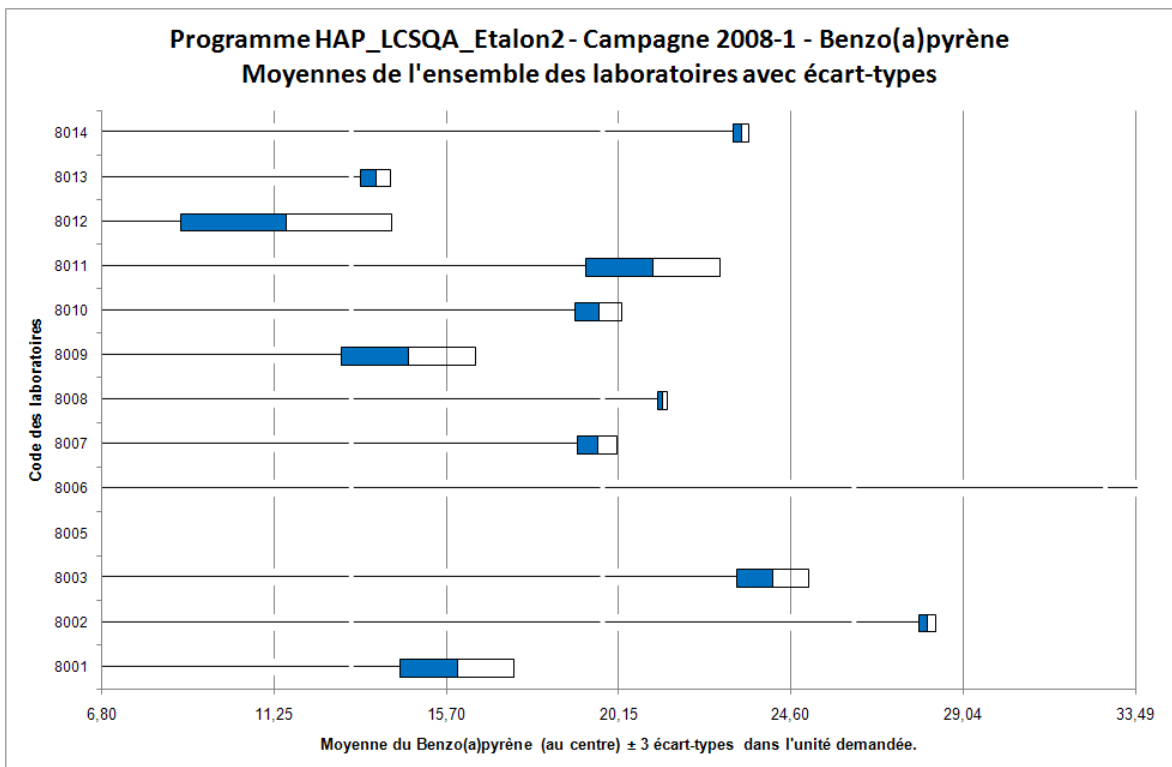
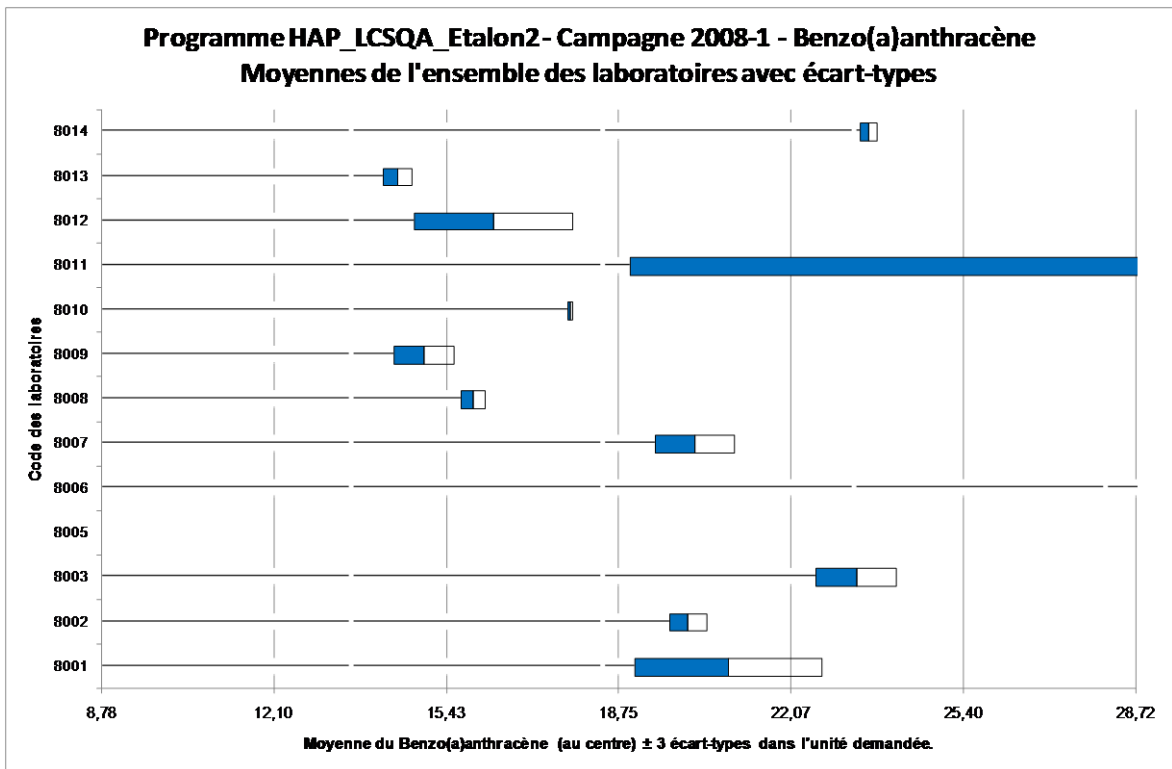


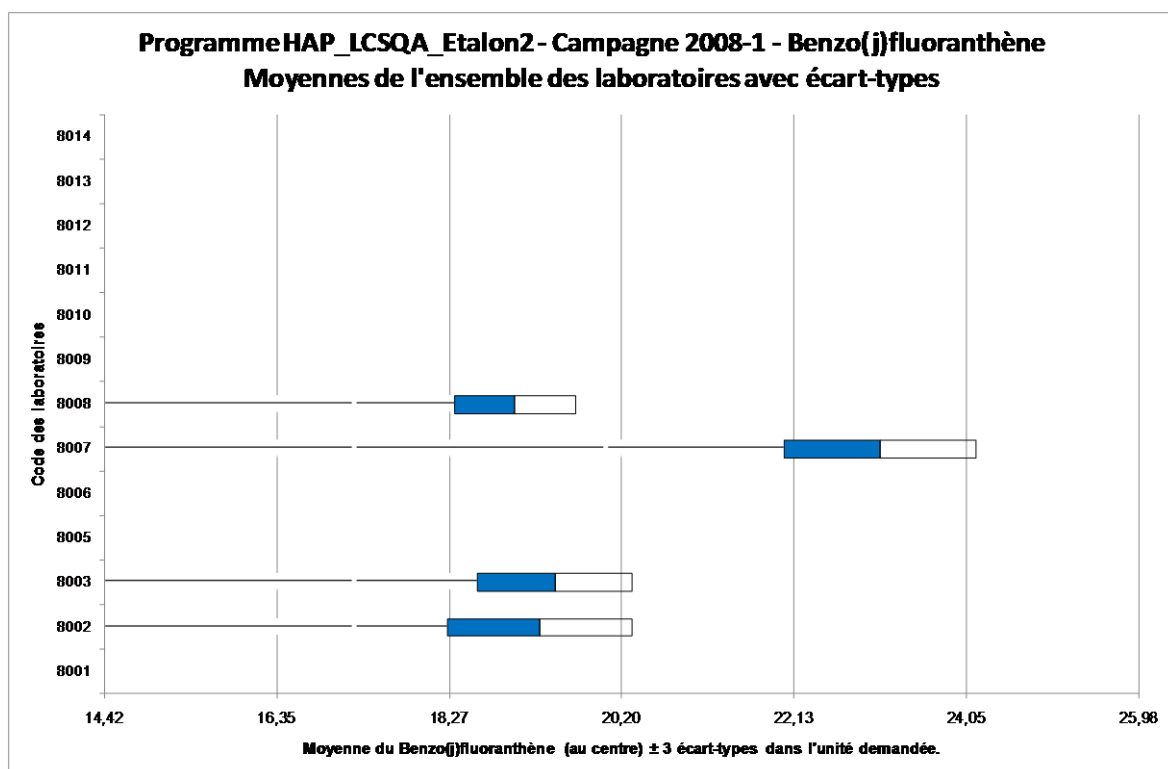
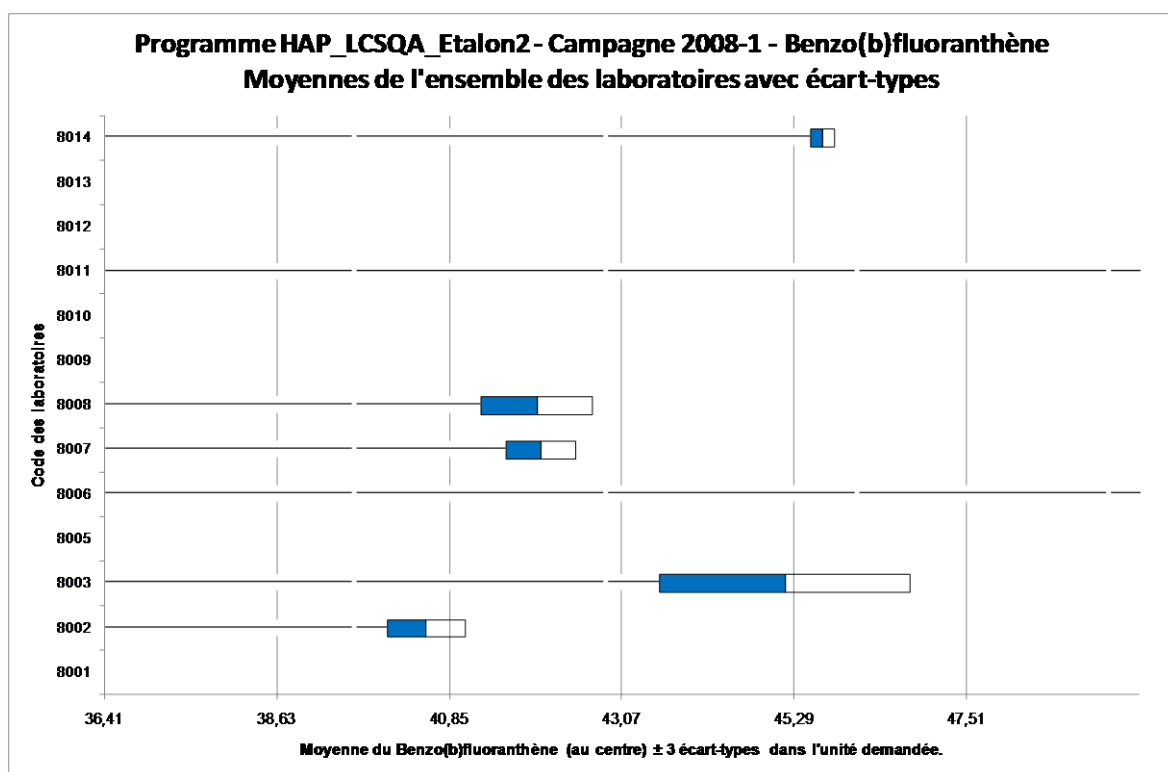
**ANNEXE 8**

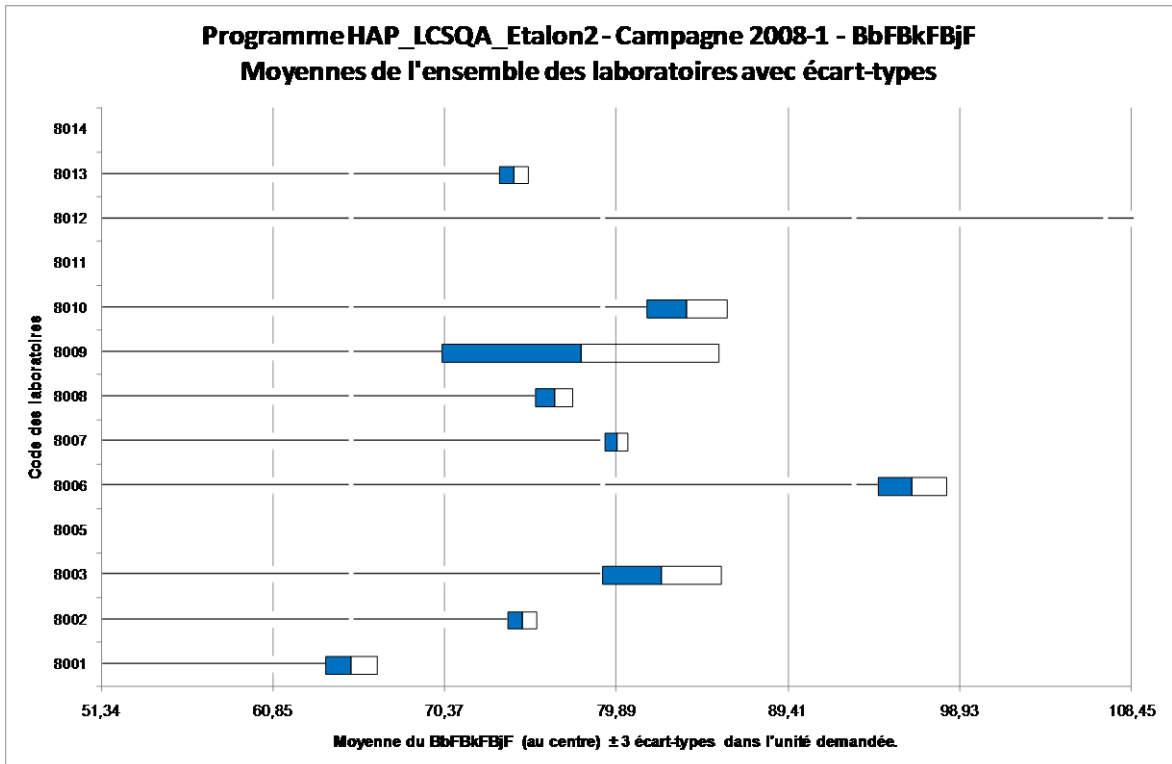
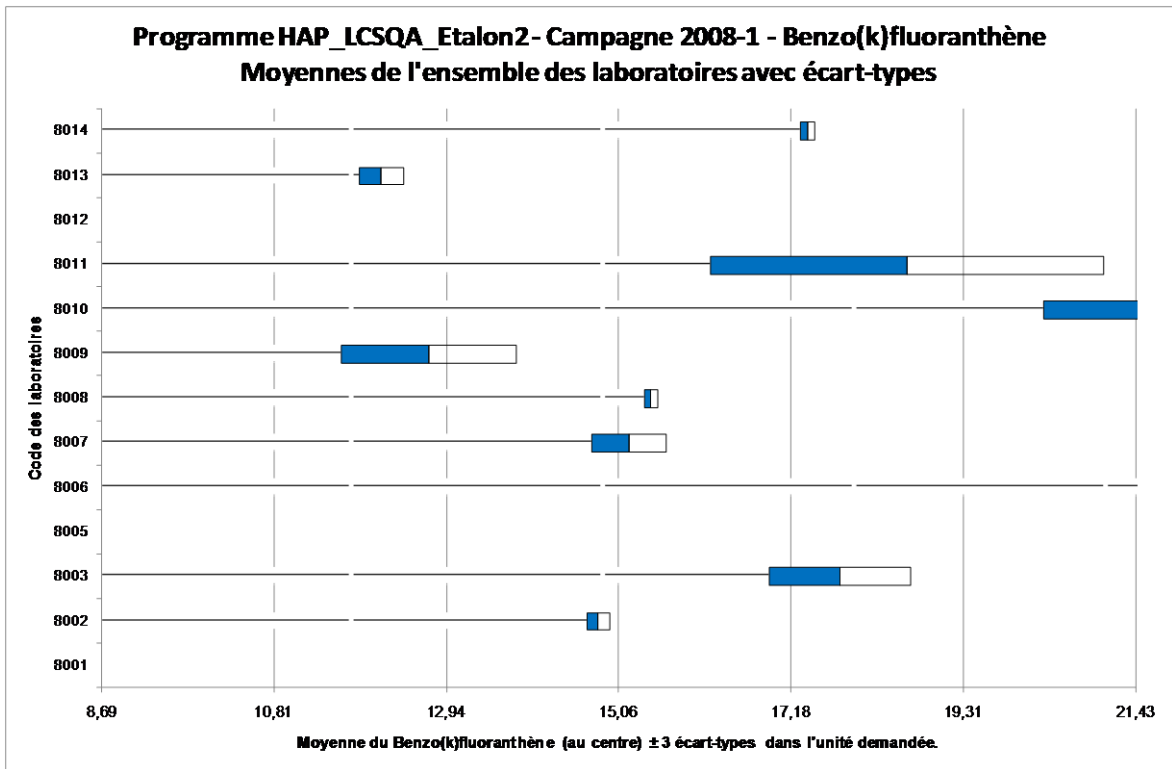
(5 pages)

Courbes de répartition statistique pour la solution étalon 2

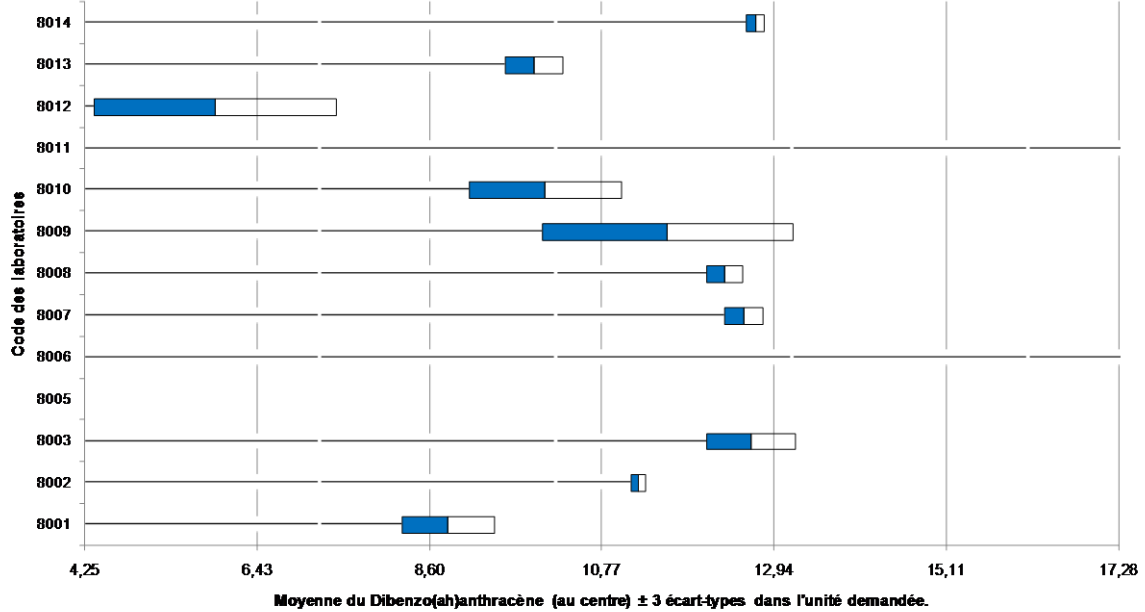




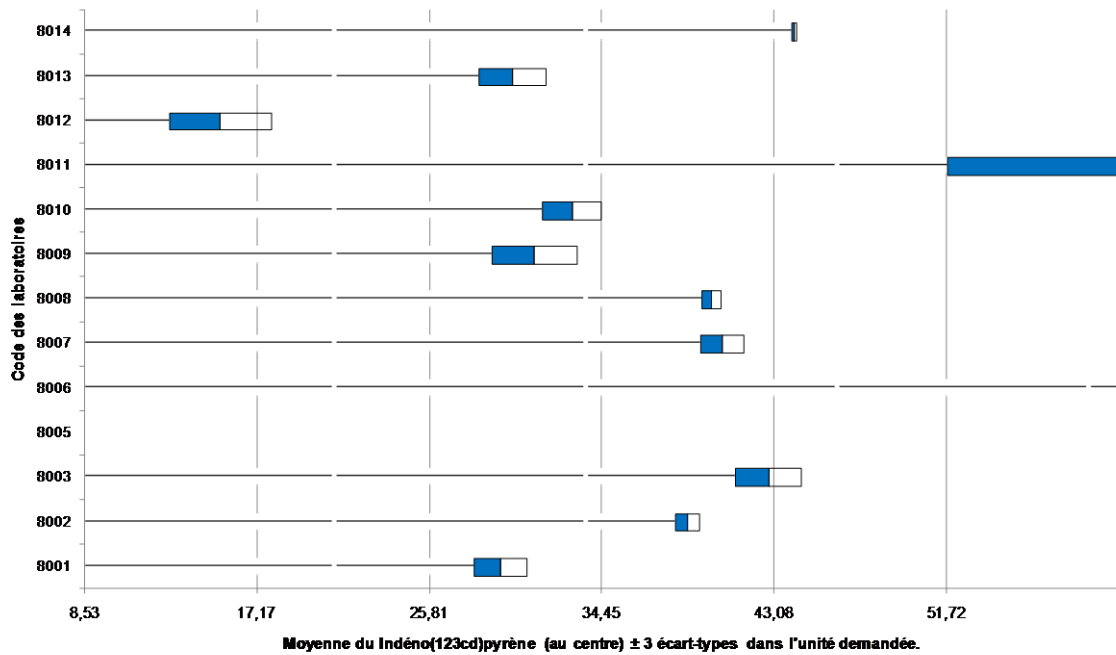




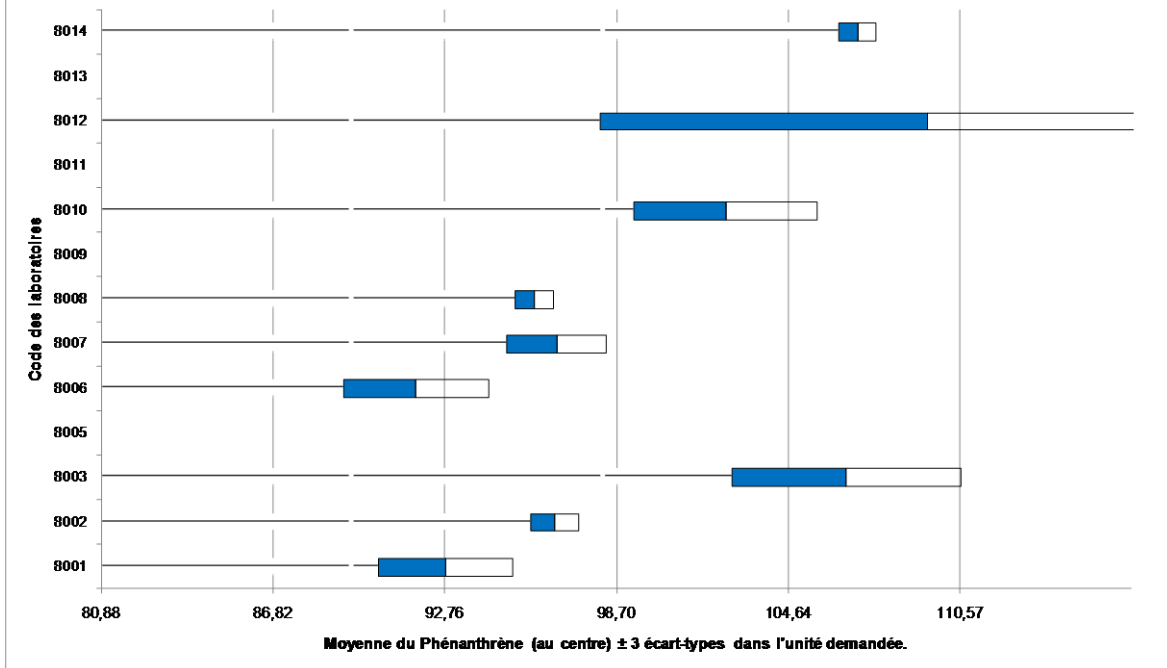
**Programme HAP\_LCSQA\_Etalon2 - Campagne 2008-1 -  
Dibenzo(ah)anthracène**  
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



**Programme HAP\_LCSQA\_Etalon2 - Campagne 2008-1 - Indéno(123cd)pyrène**  
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types



**Programme HAP\_LCSQA\_Etalon2 - Campagne 2008-1 - Phénanthrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**





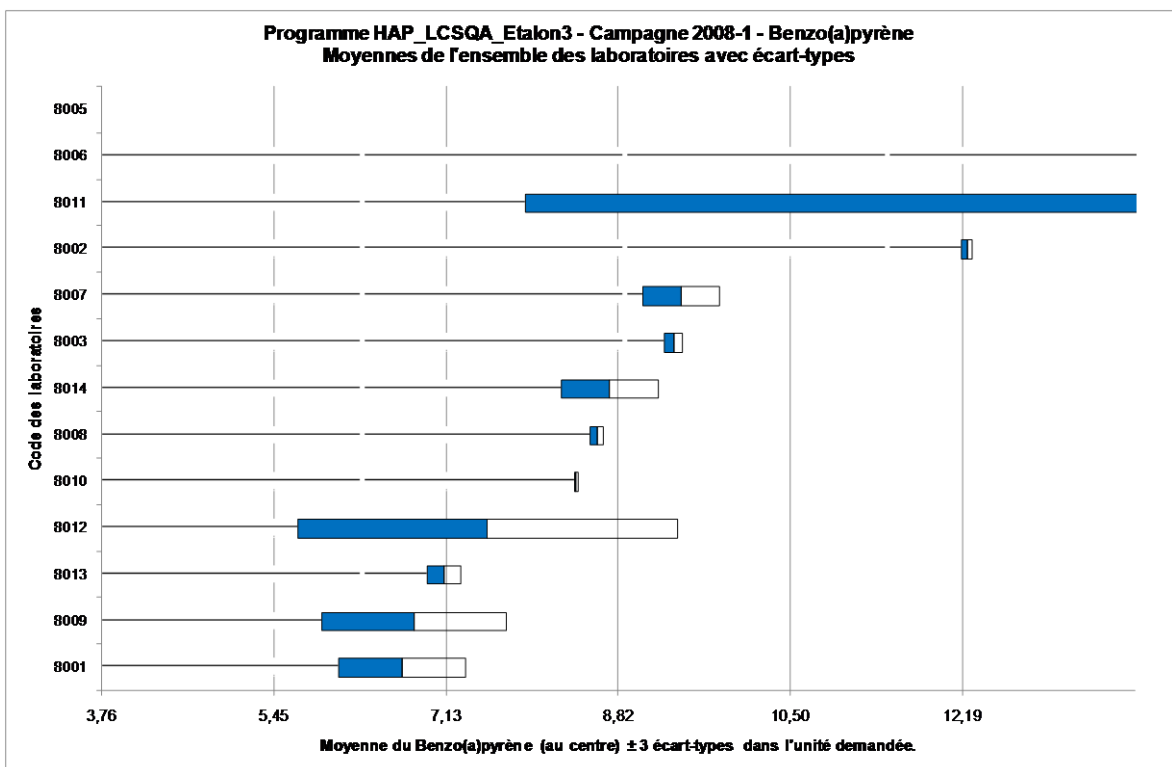
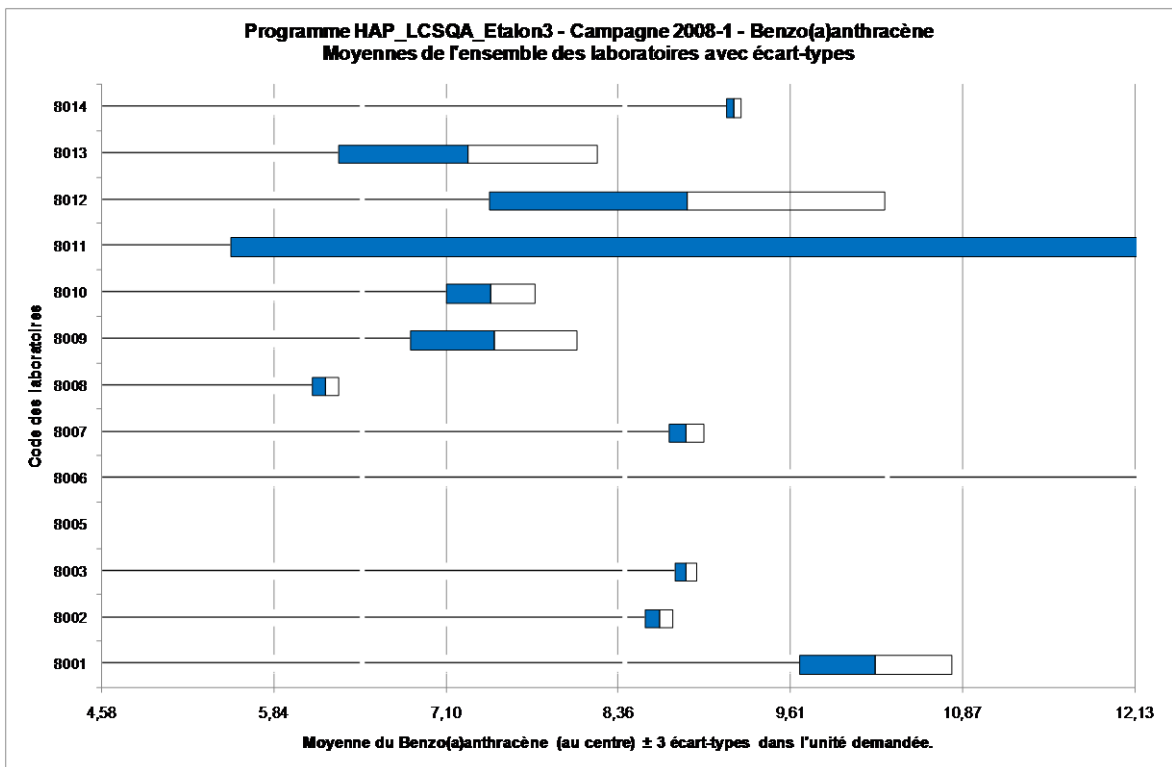


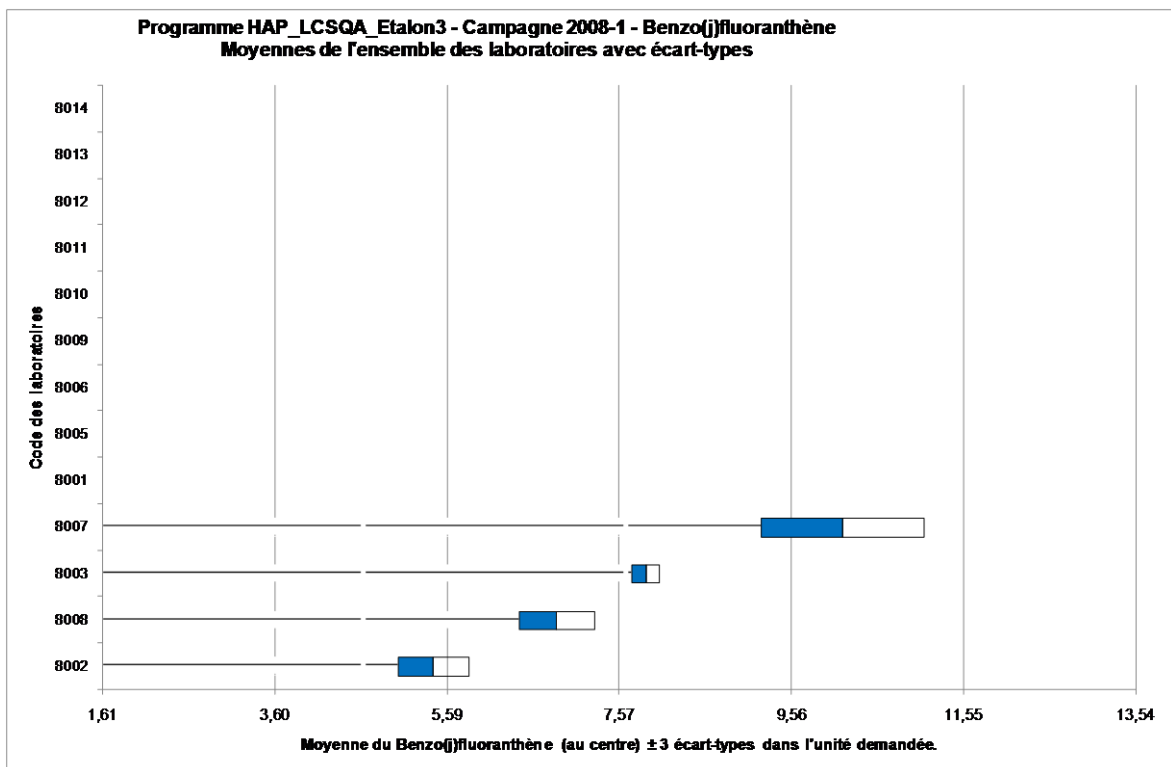
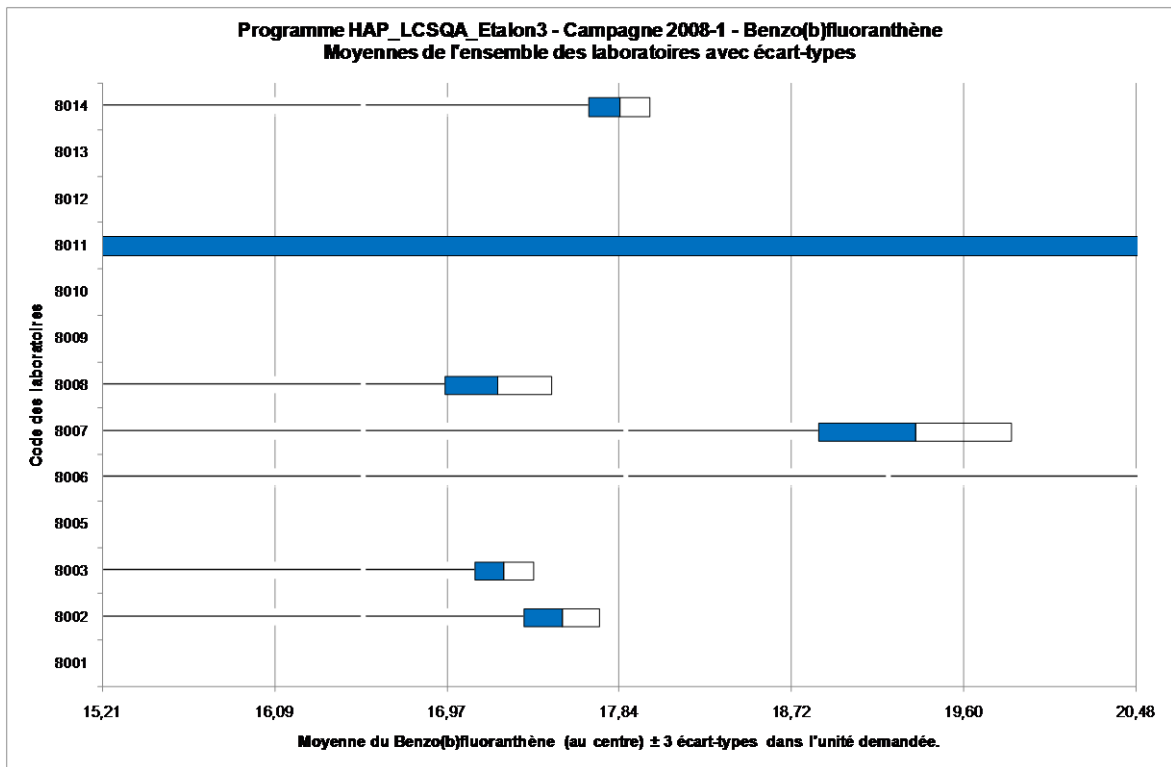
**ANNEXE 9**

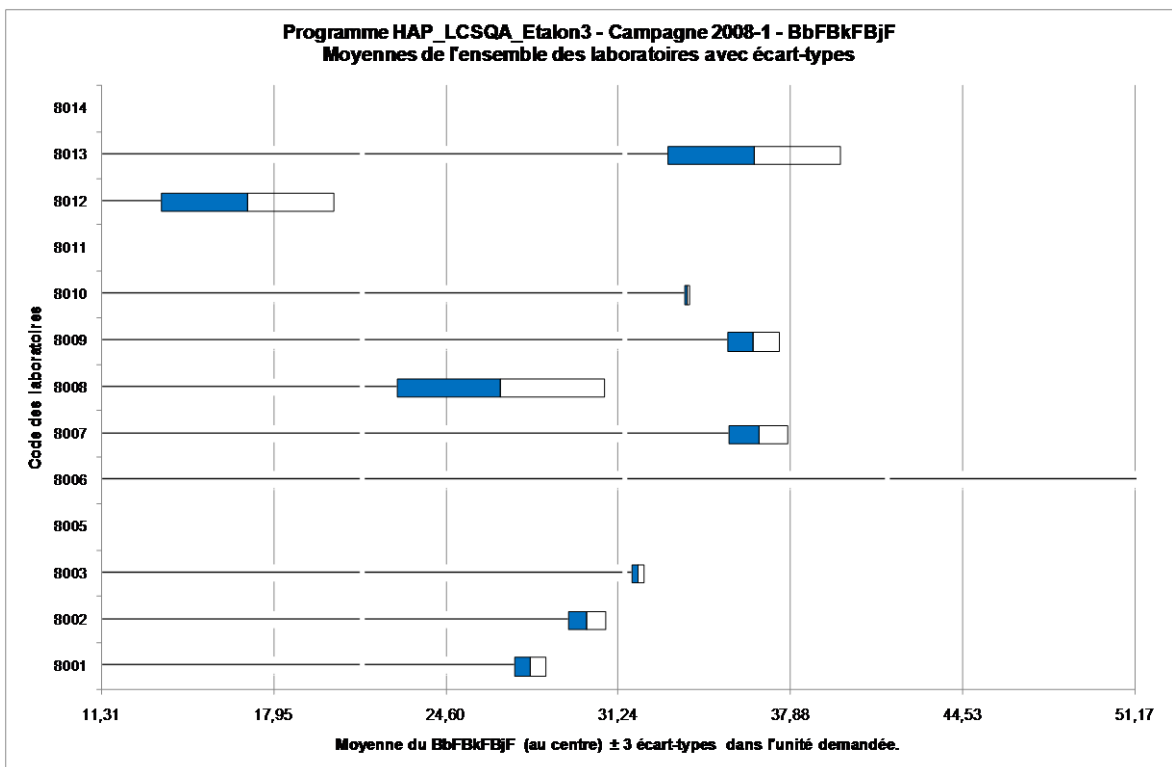
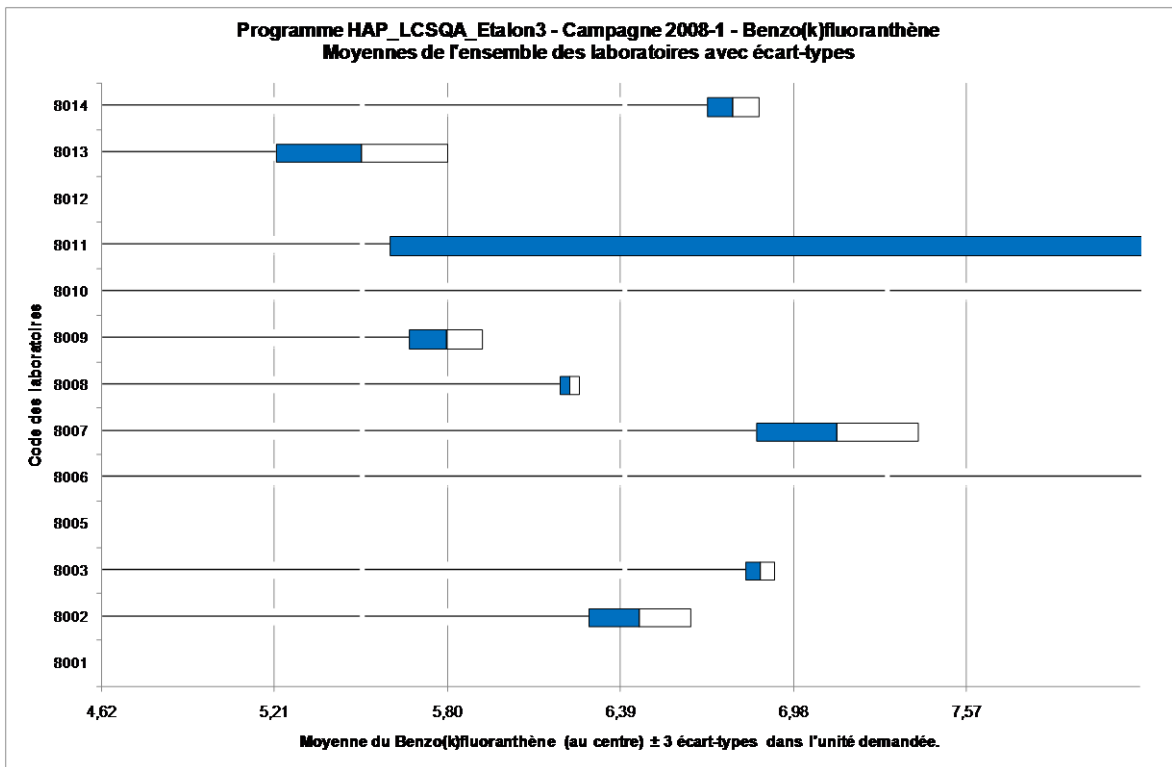
(5 pages)

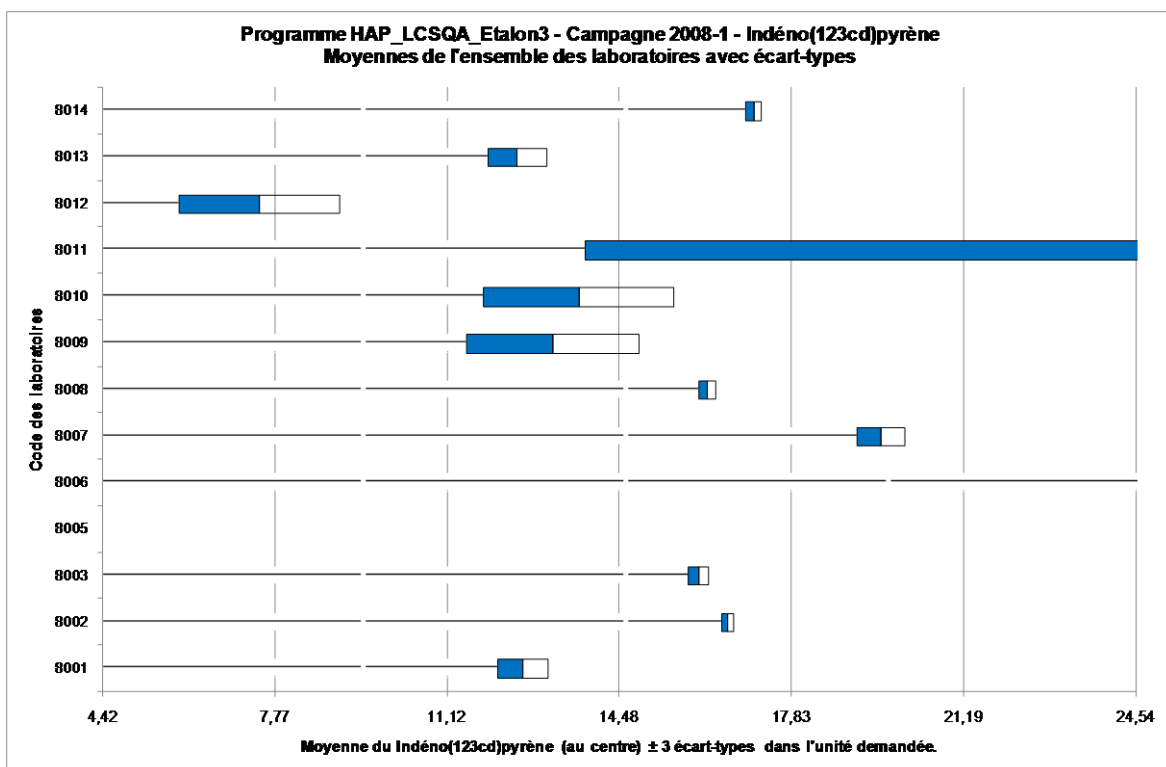
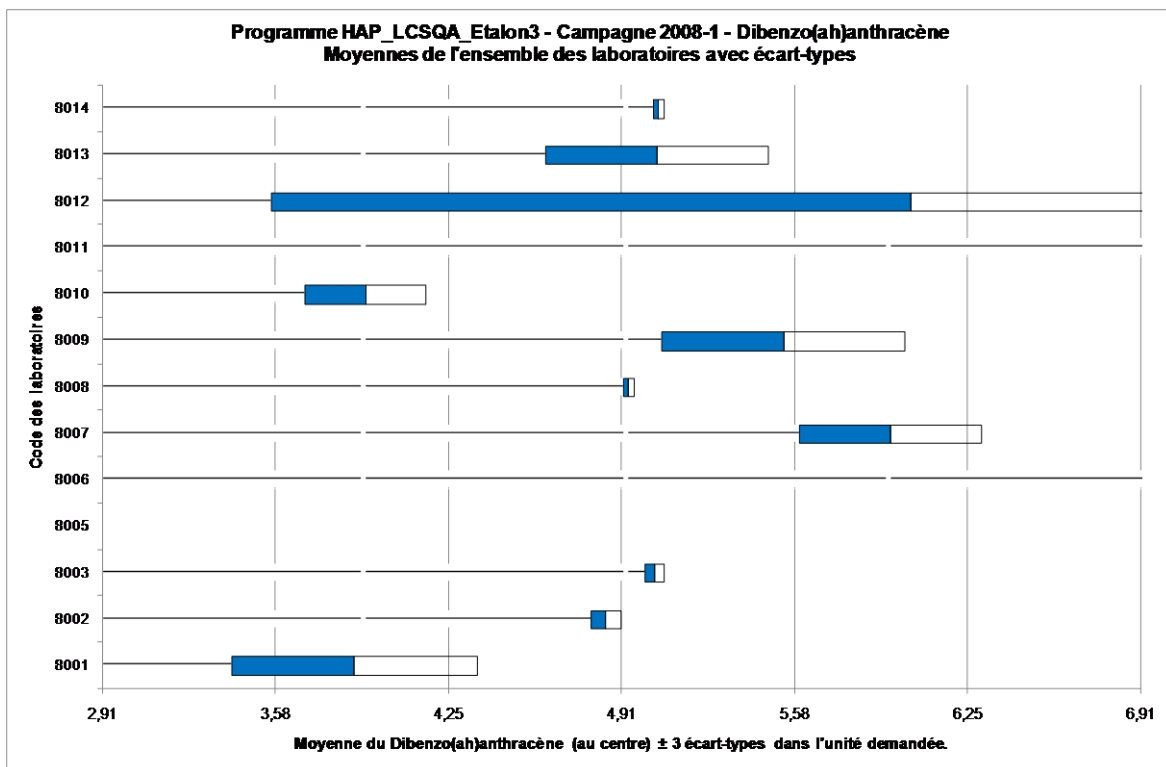
Courbes de répartition statistique pour la solution étalon 3

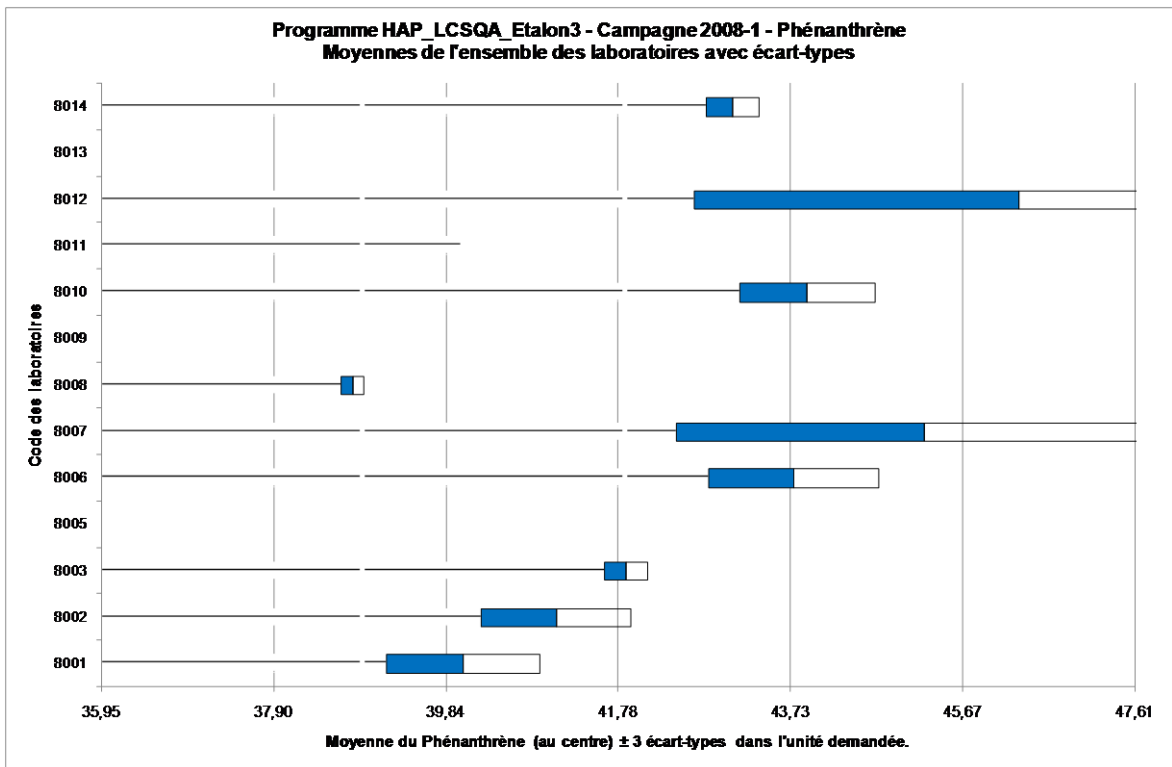
















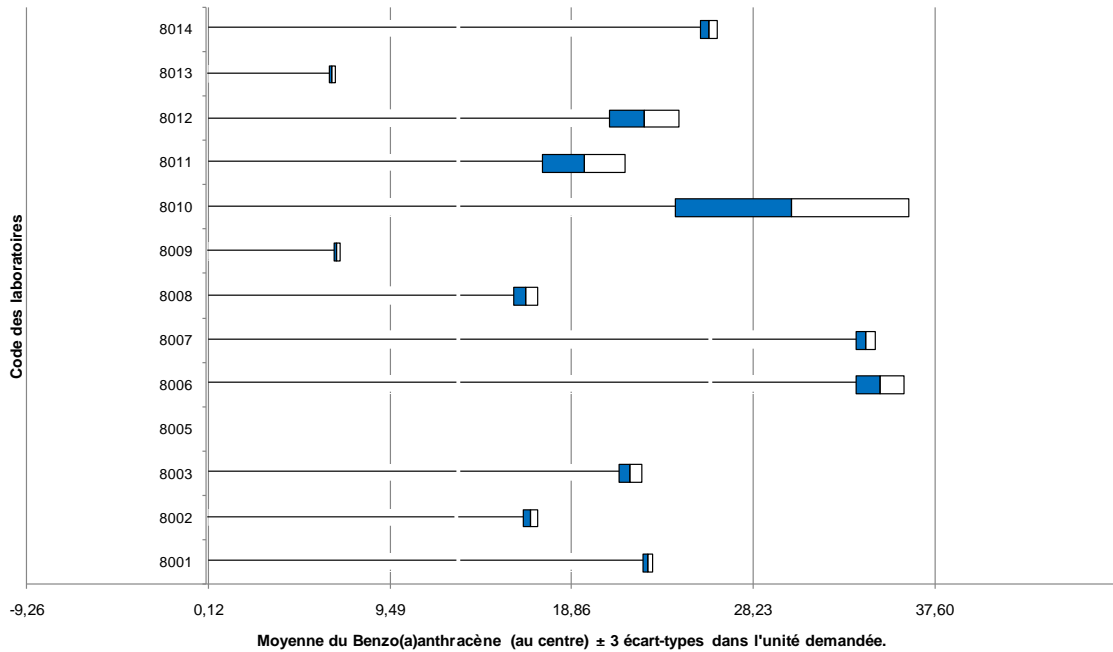
**ANNEXE 10**

(5 pages)

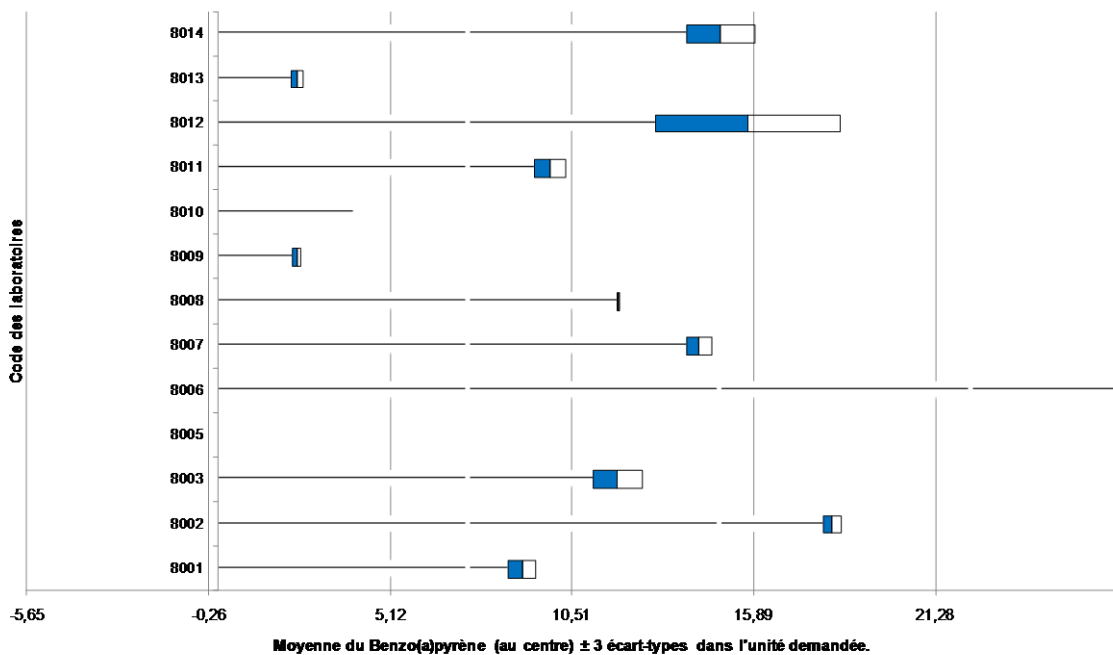
Courbes de répartition statistique pour l'extrait 1

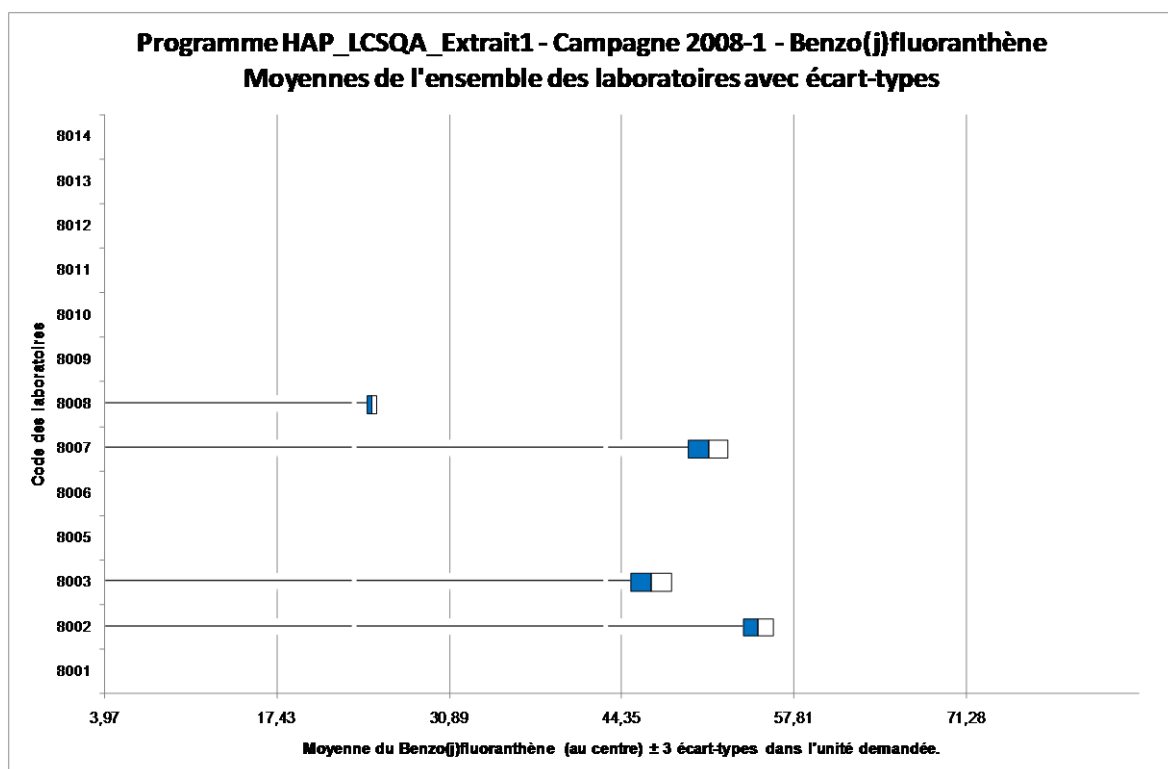
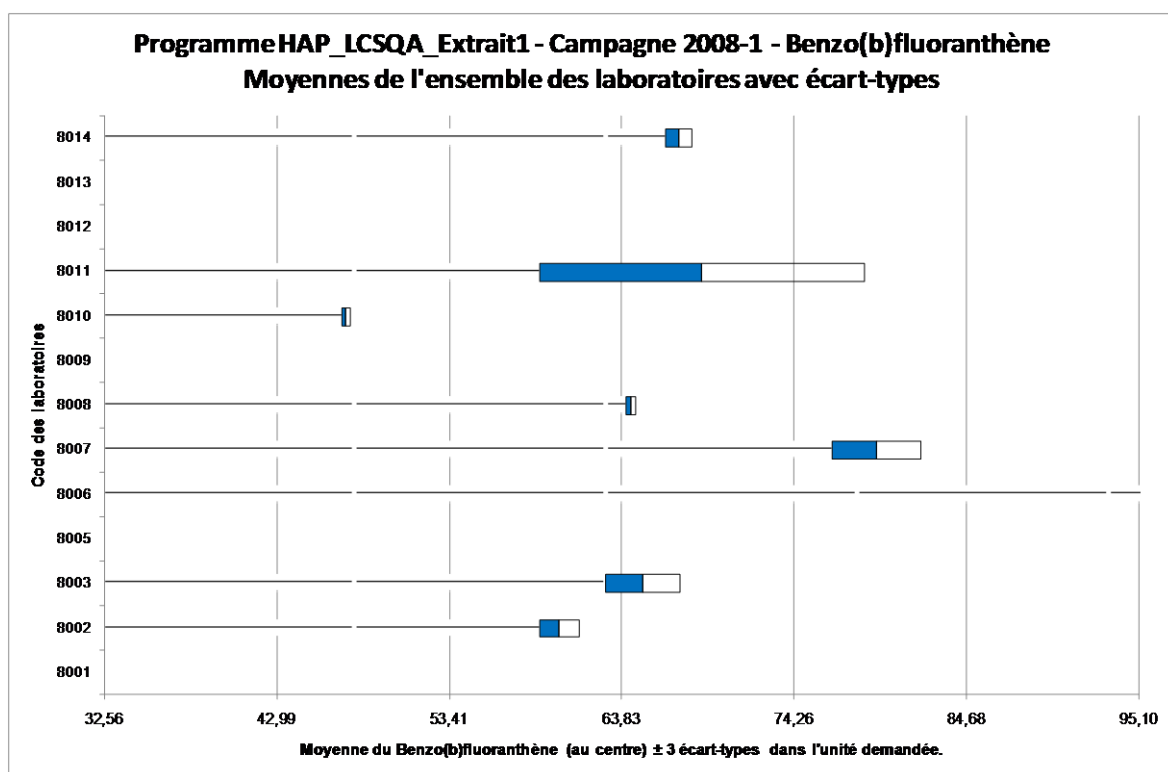


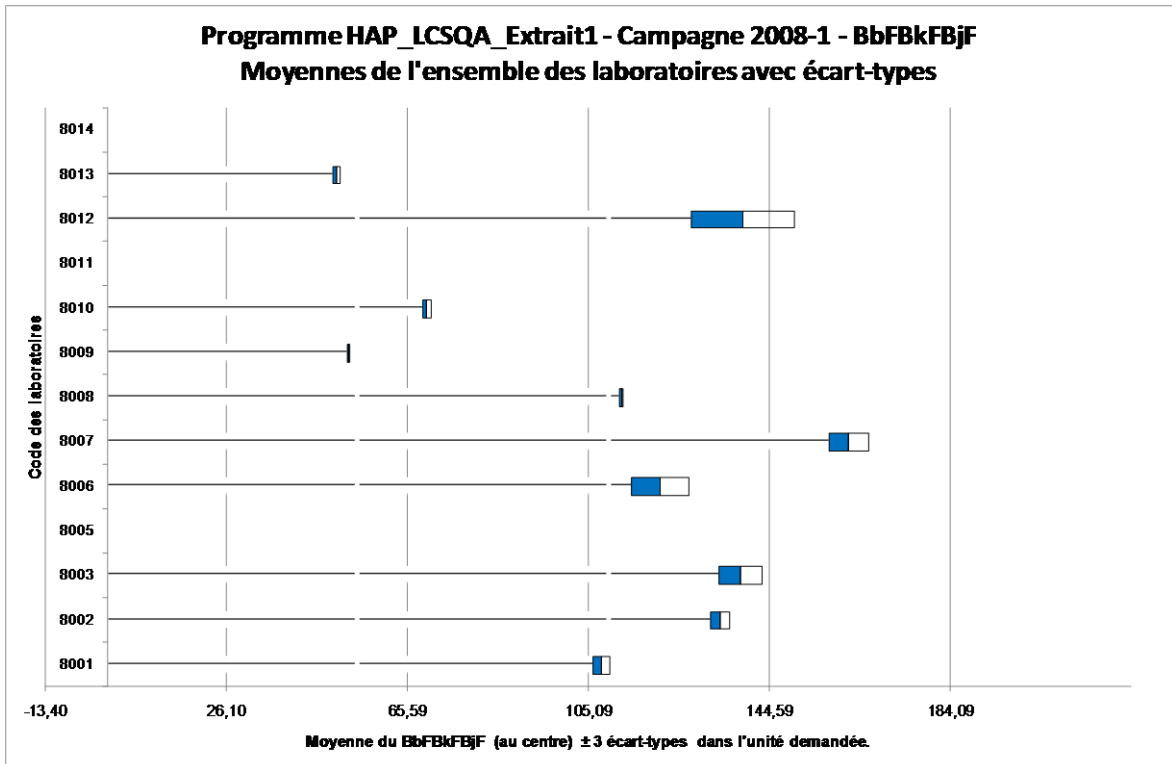
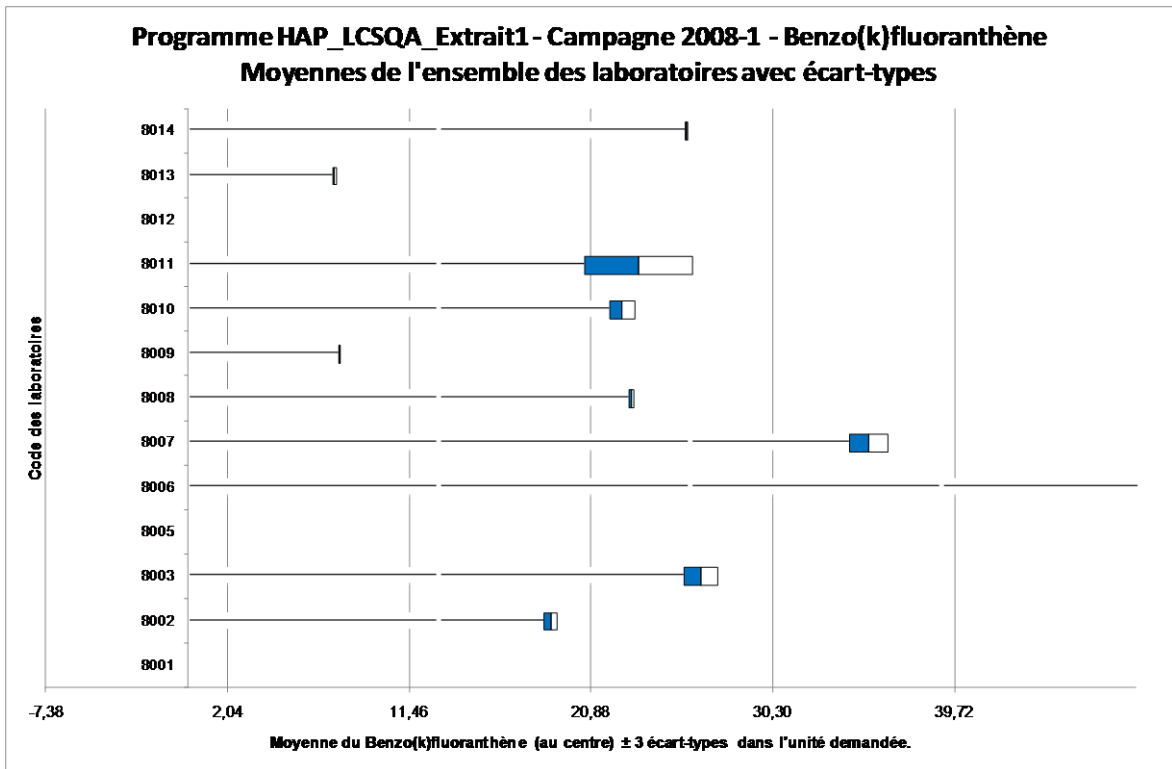
**Programme HAP\_LCSQA\_Extrait1 - Campagne 2008-1 - Benzo(a)anthracène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

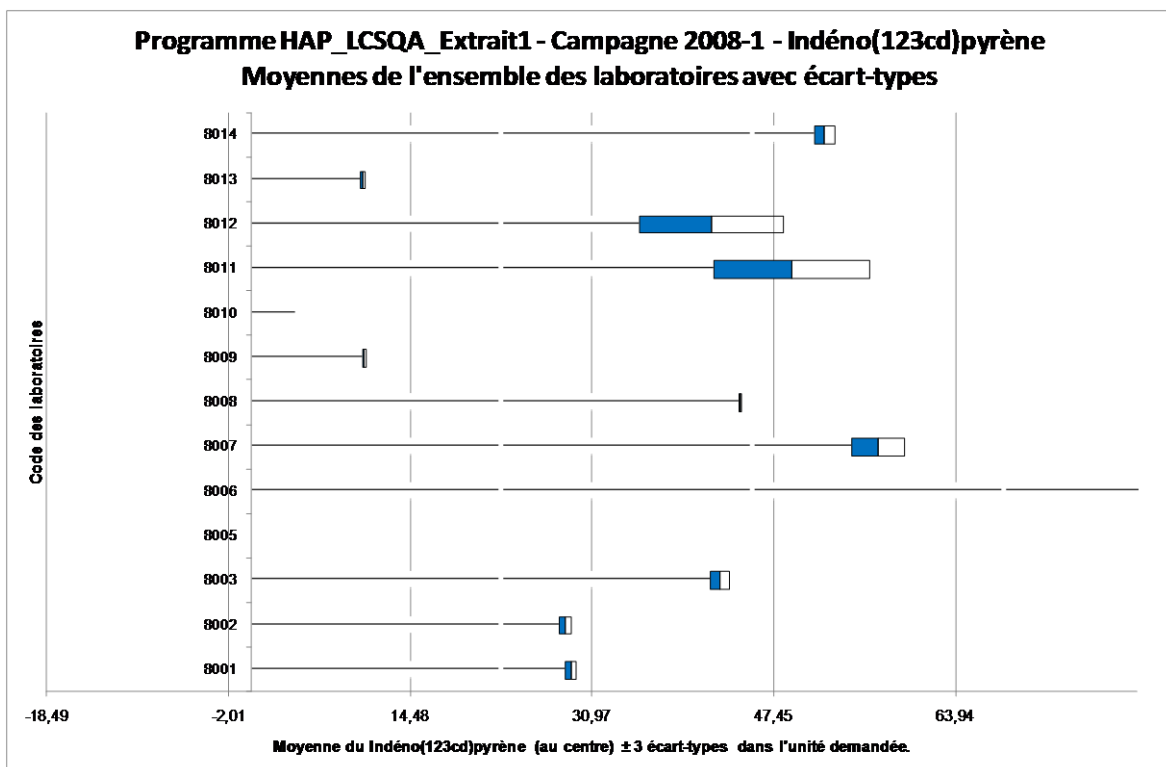
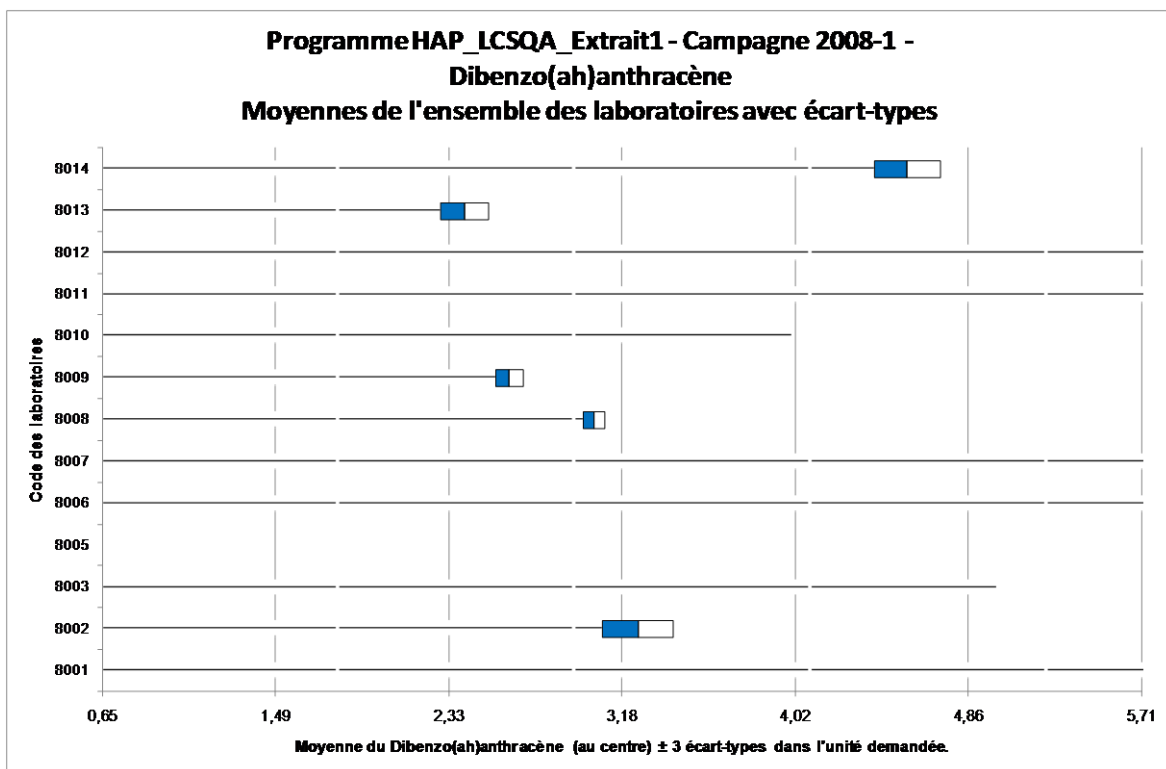


**Programme HAP\_LCSQA\_Extrait1 - Campagne 2008-1 - Benzo(a)pyrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

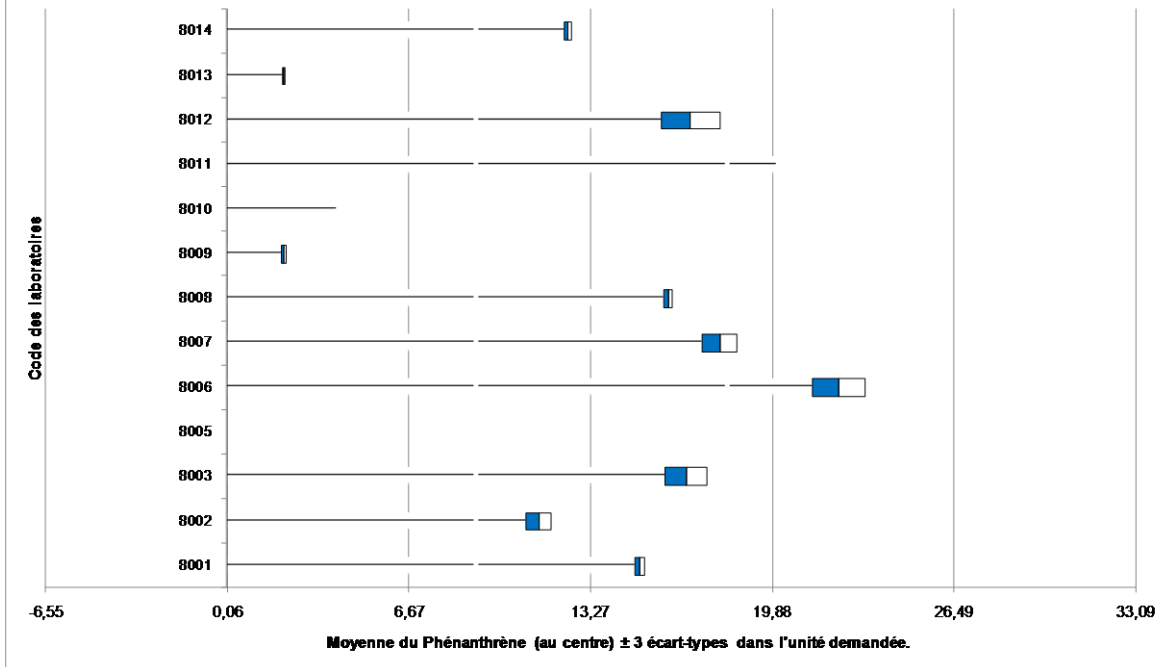








**Programme HAP\_LCSQA\_Extrait1 - Campagne 2008-1 - Phénanthrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**







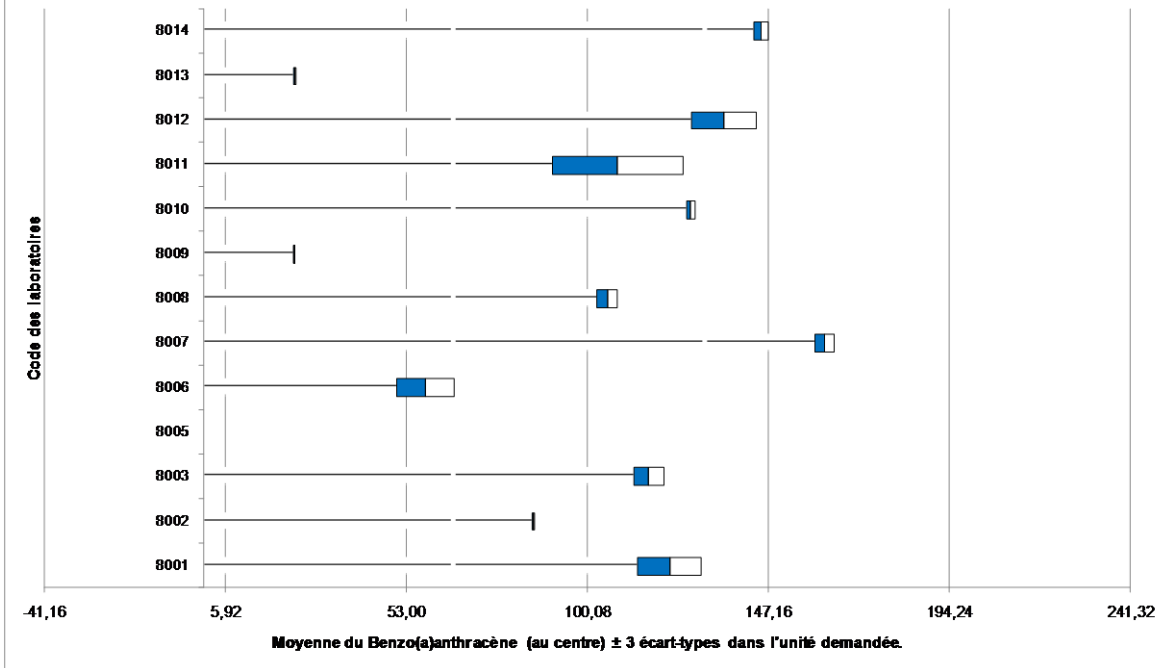
**ANNEXE 11**

(5pages)

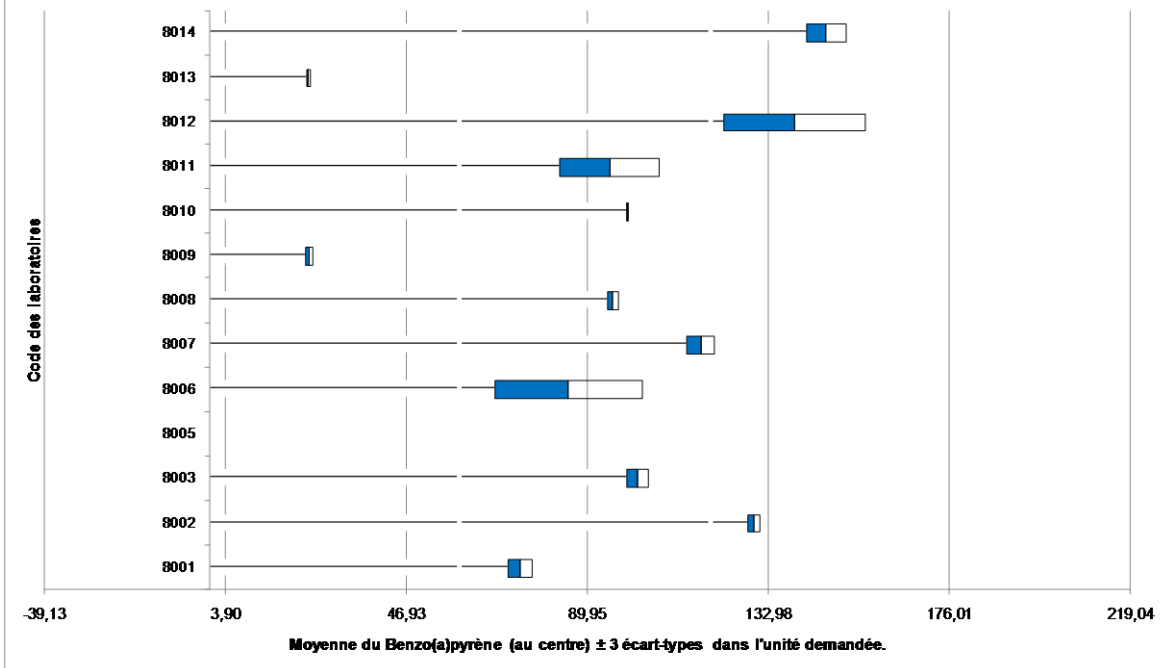
Courbes de répartition statistique pour l'extrait 2

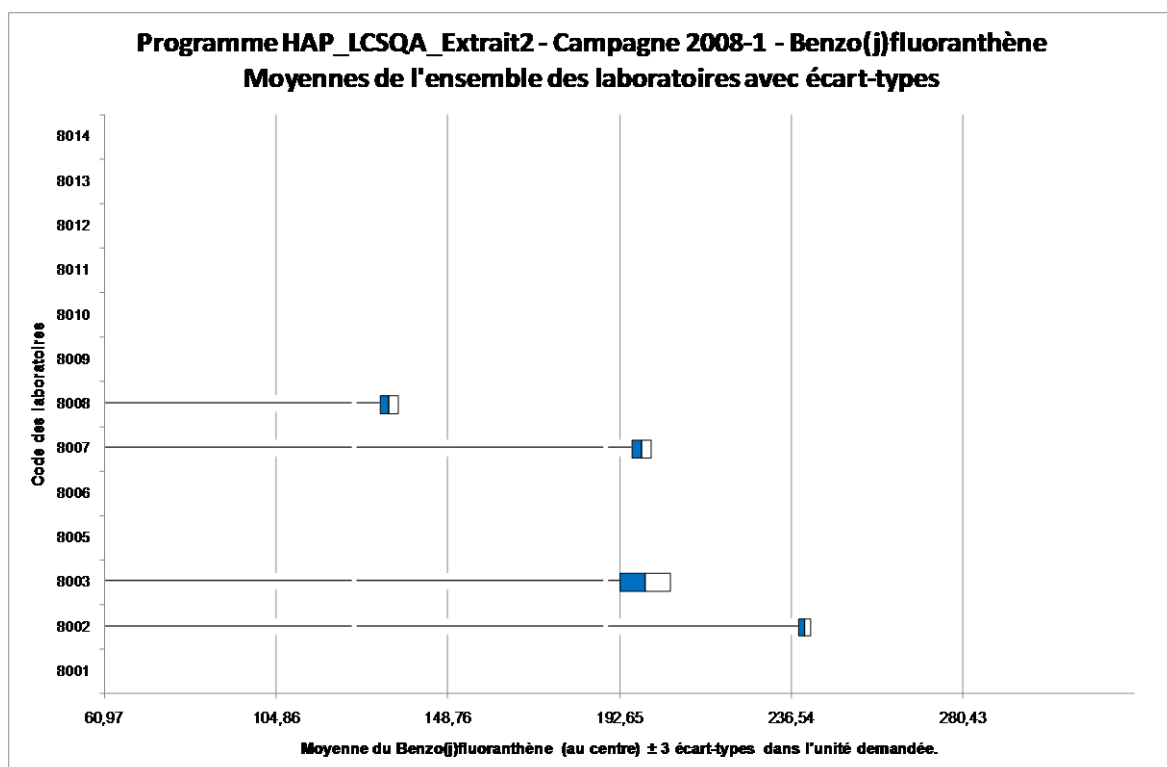
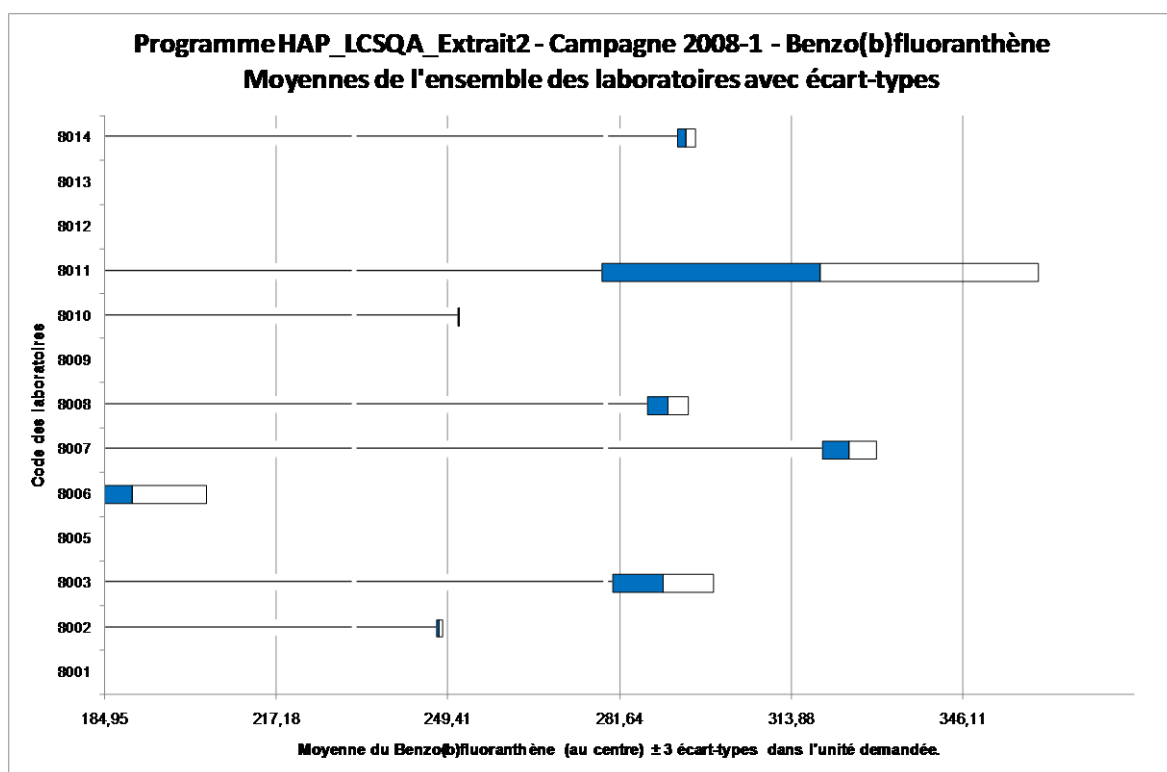


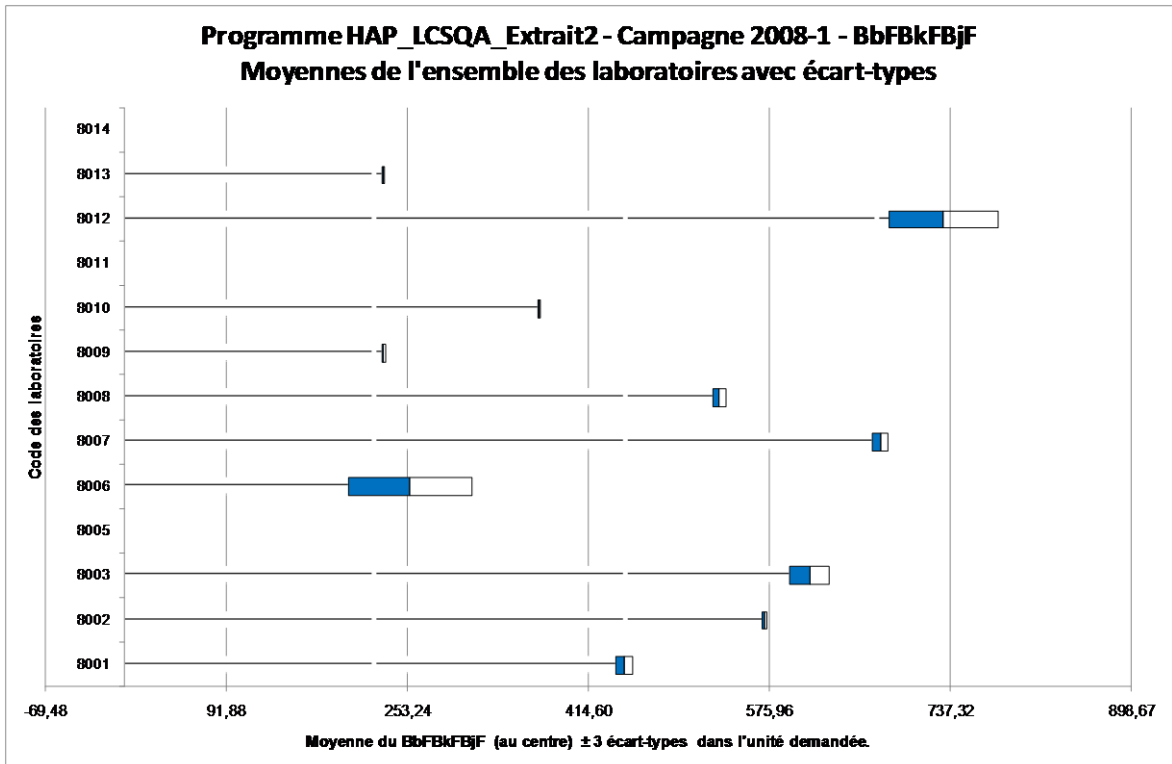
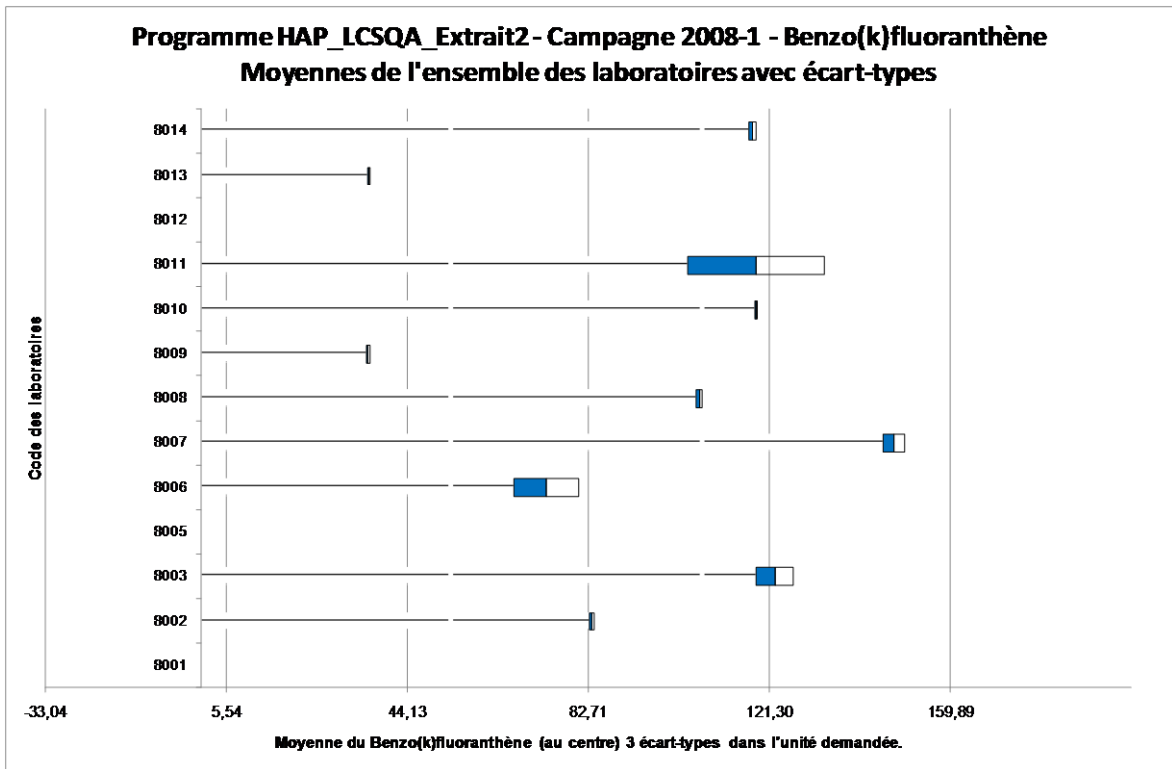
**Programme HAP\_LCSQA\_Extrait2 - Campagne 2008-1 - Benzo(a)anthracène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**



**Programme HAP\_LCSQA\_Extrait2 - Campagne 2008-1 - Benzo(a)pyrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

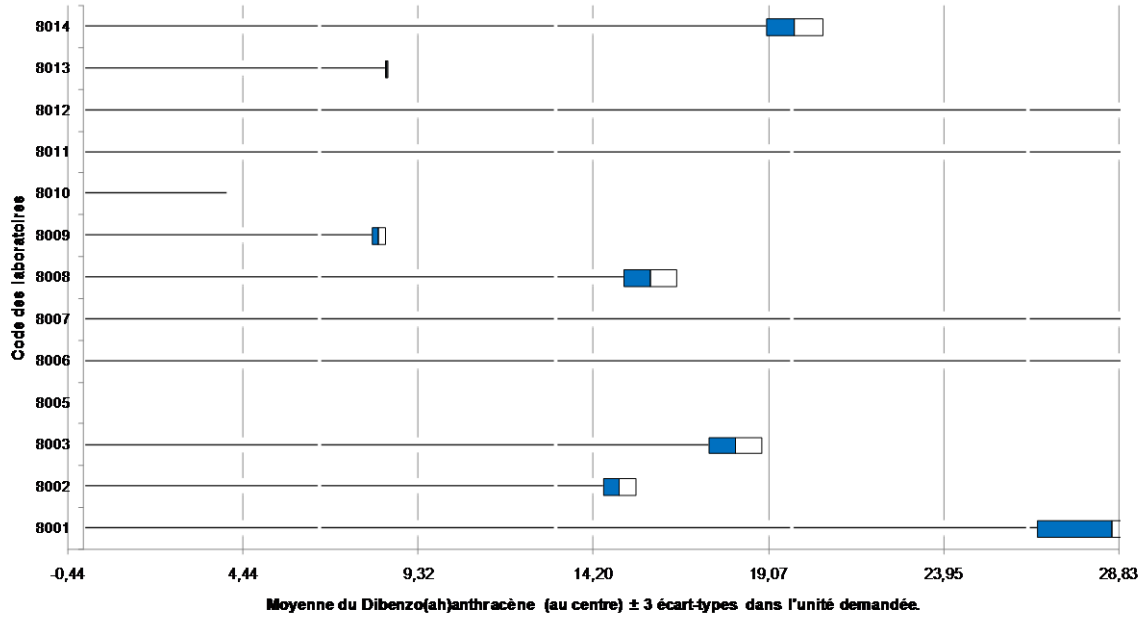






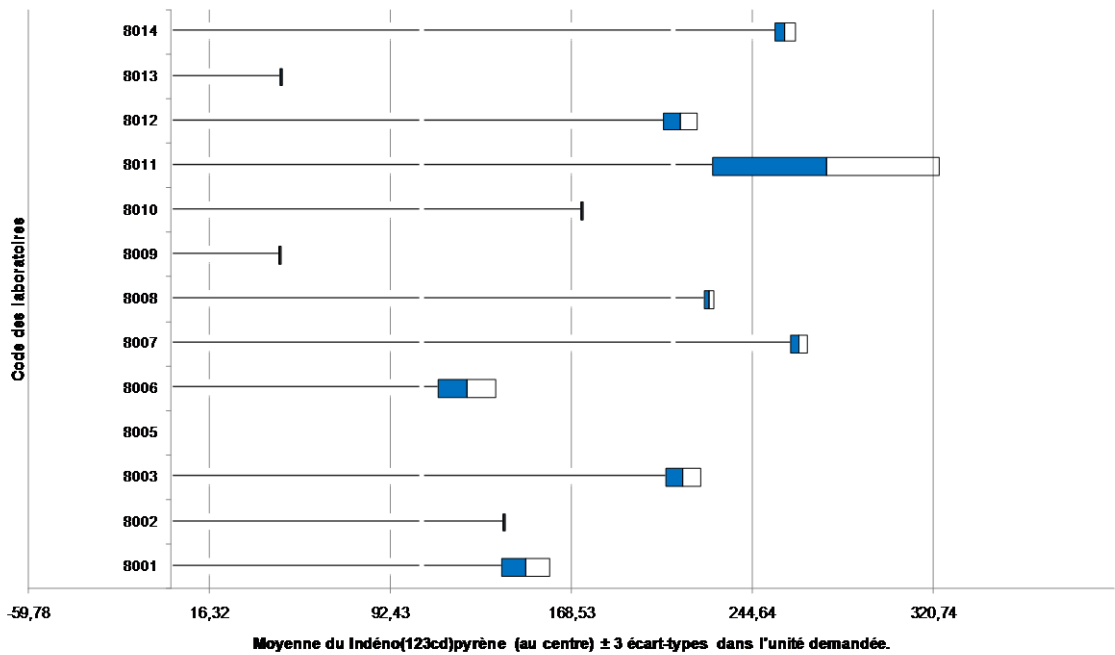
**Programme HAP\_LCSQA\_Extrait2 - Campagne 2008-1 -  
Dibenzo(ah)anthracène**

**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

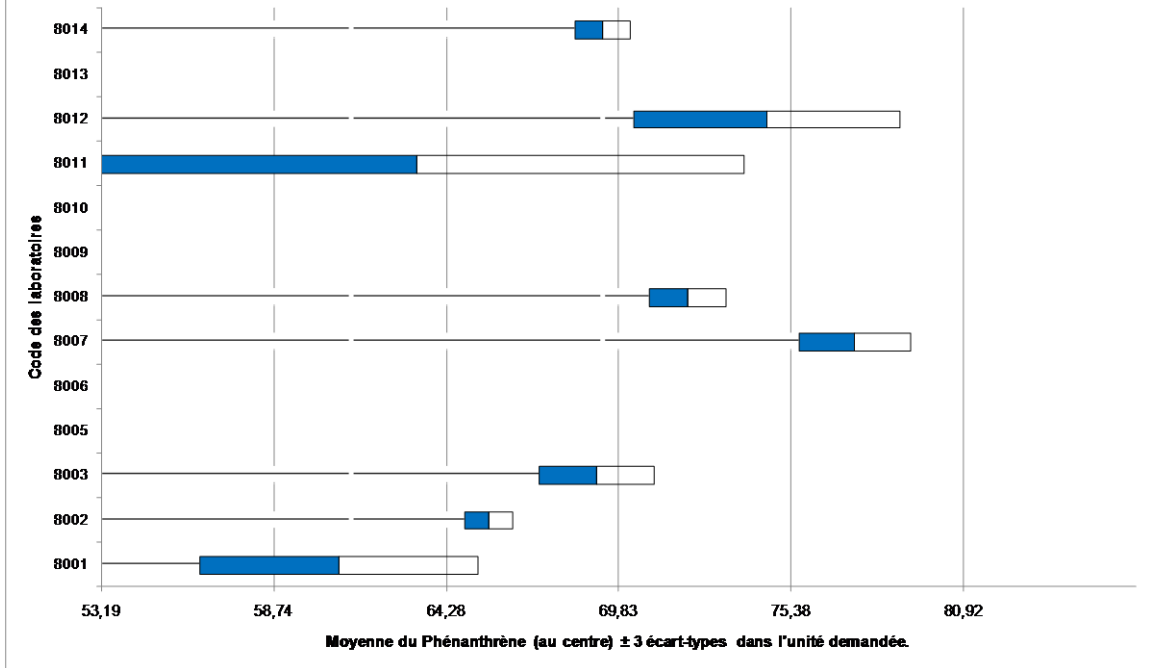


**Programme HAP\_LCSQA\_Extrait2 - Campagne 2008-1 - Indéno(123cd)pyrène**

**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**



**Programme HAP\_LCSQA\_Extrait2 - Campagne 2008-1 - Phénanthrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**







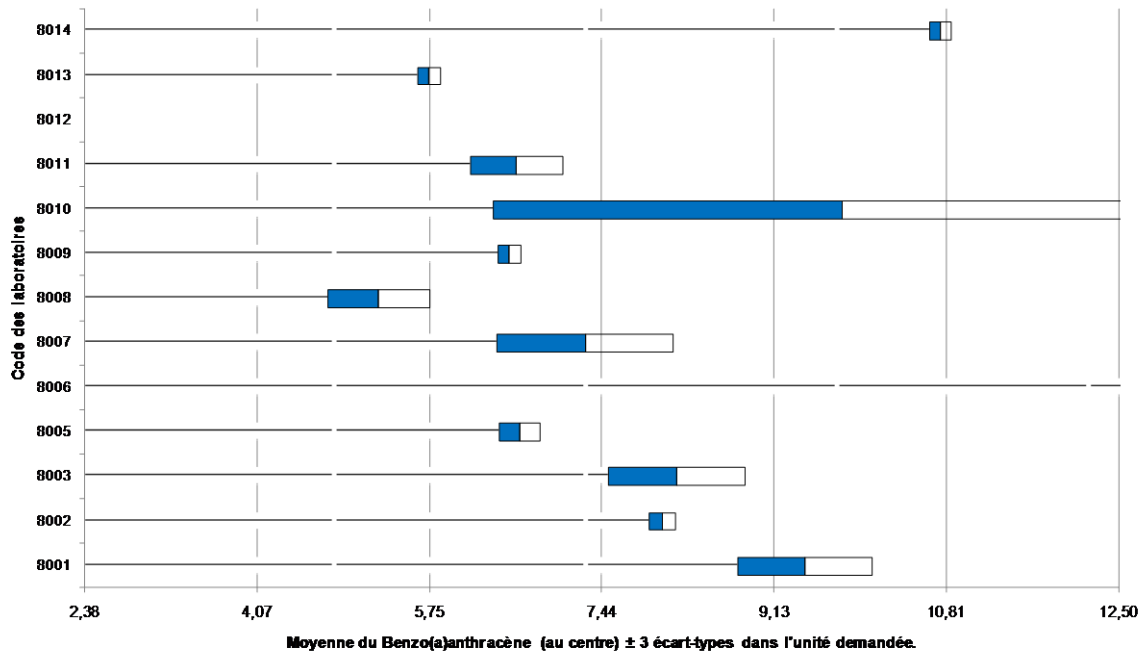
**ANNEXE 12**

(5 pages)

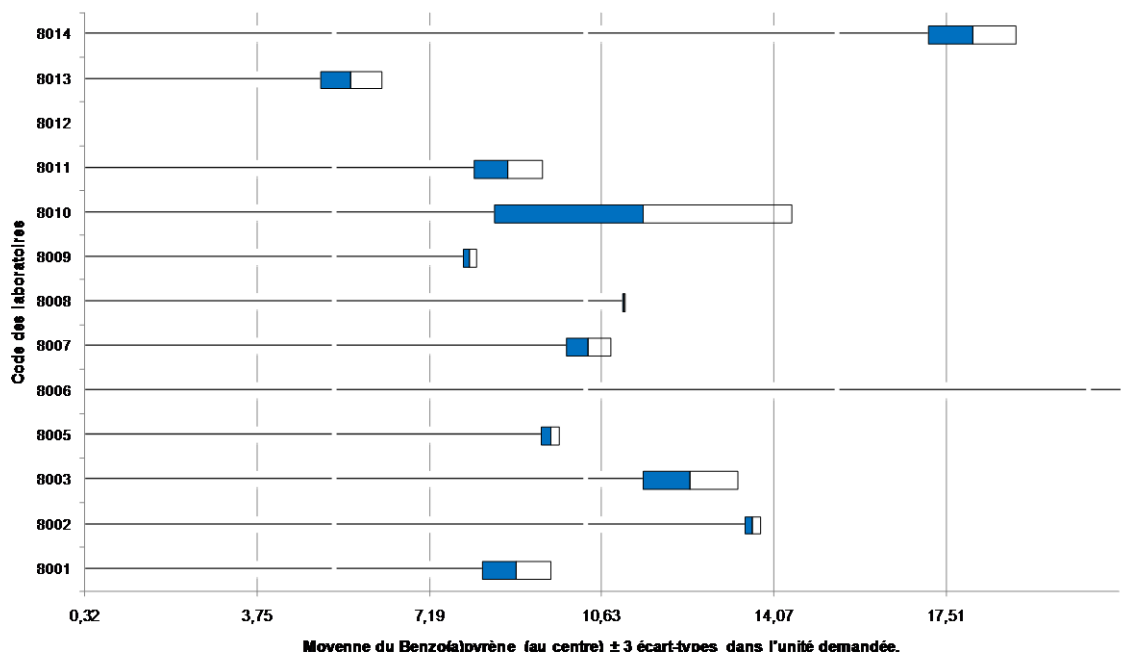
Courbes de répartition statistique pour le filtre 1

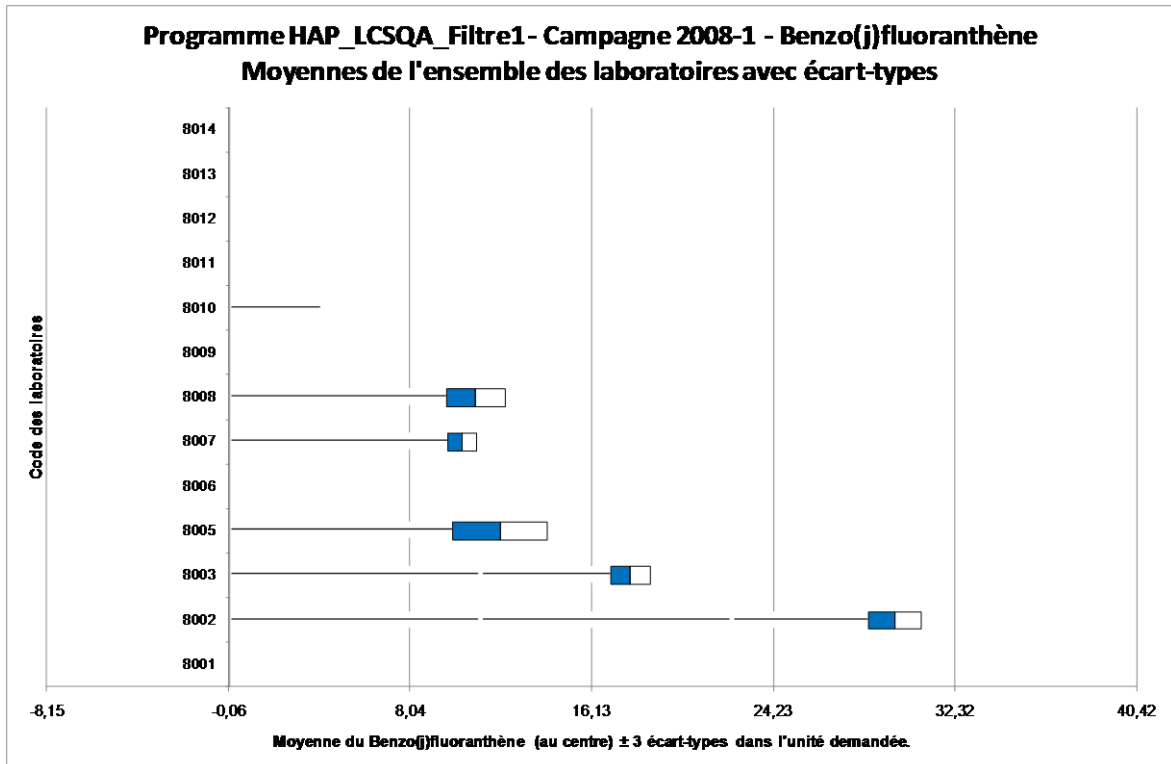
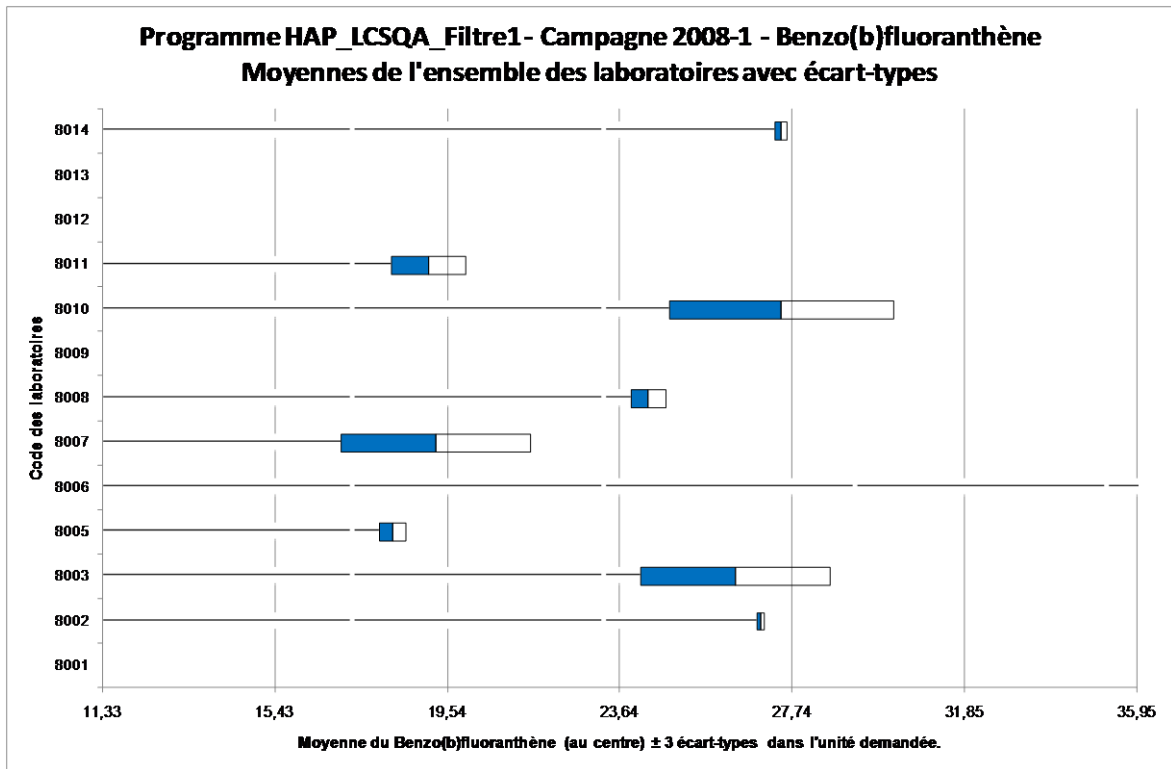


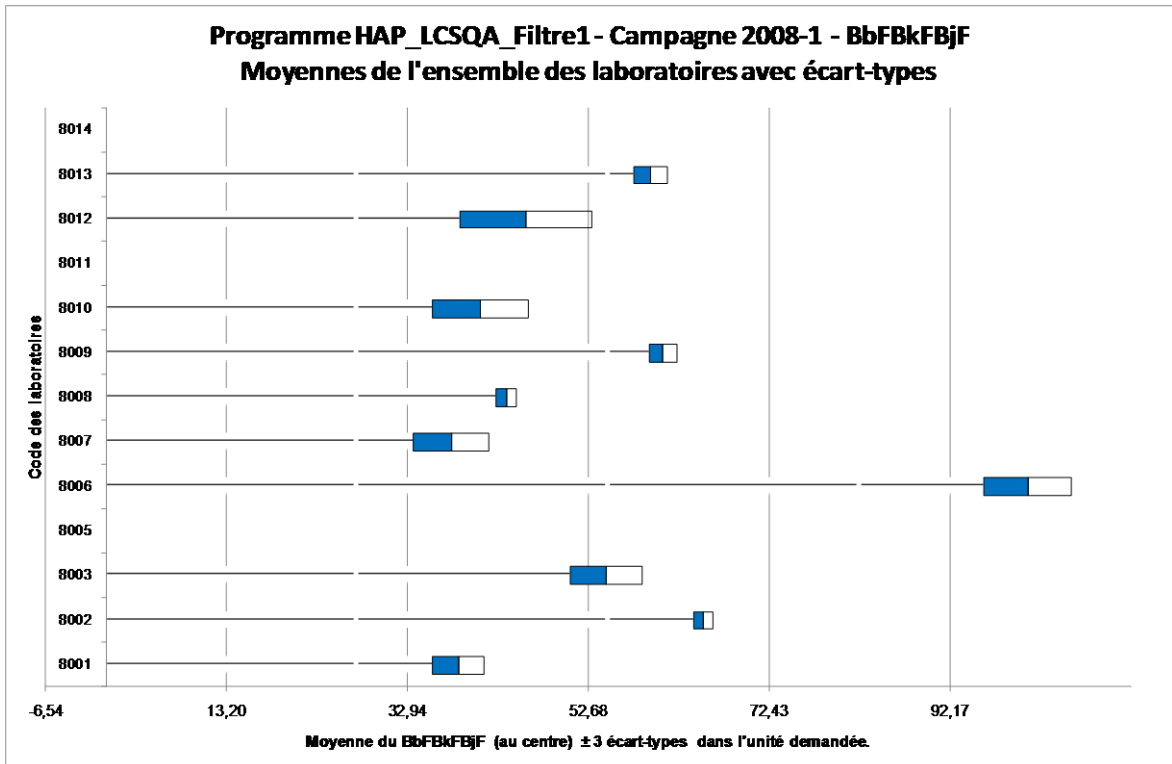
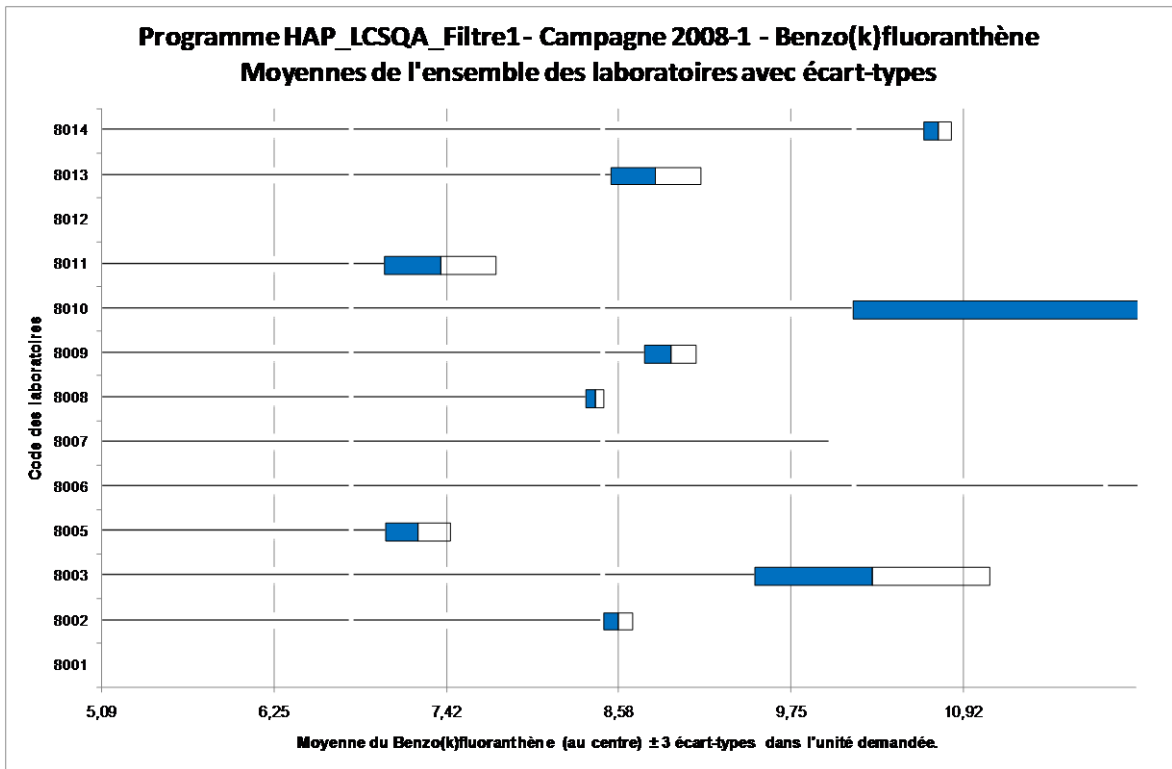
**Programme HAP\_LCSQA\_Filtre1 - Campagne 2008-1 - Benzo(a)anthracène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

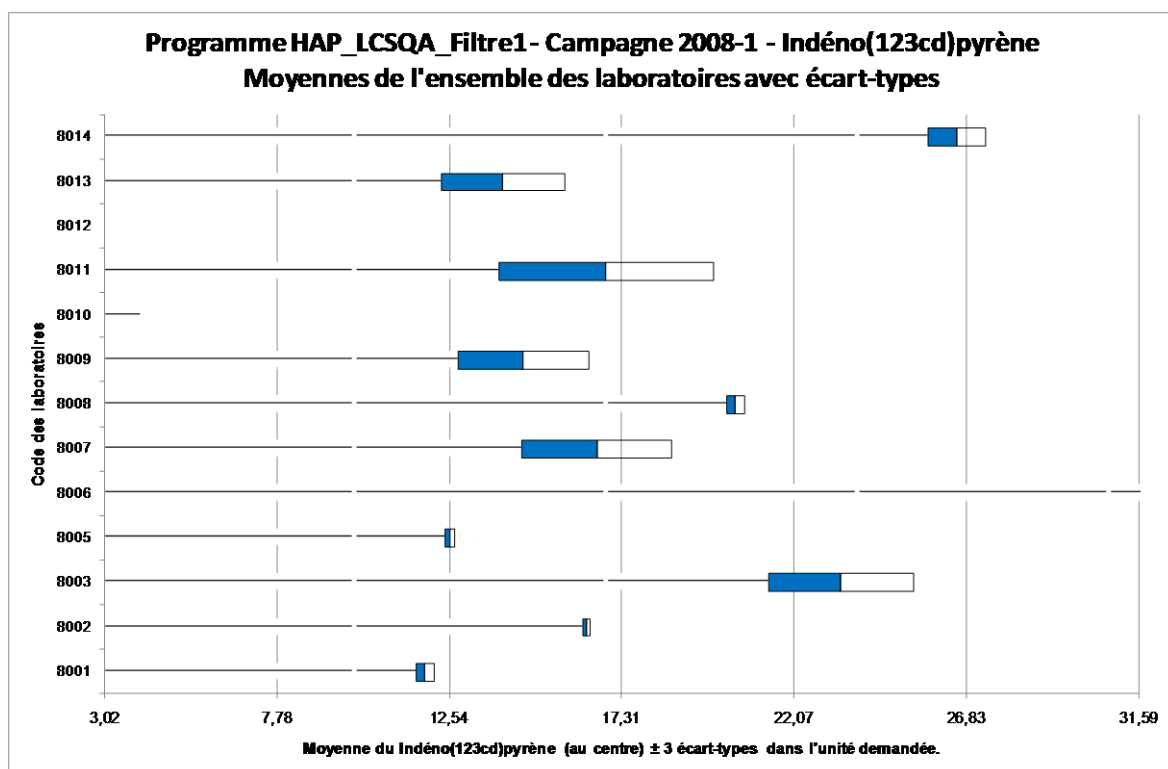
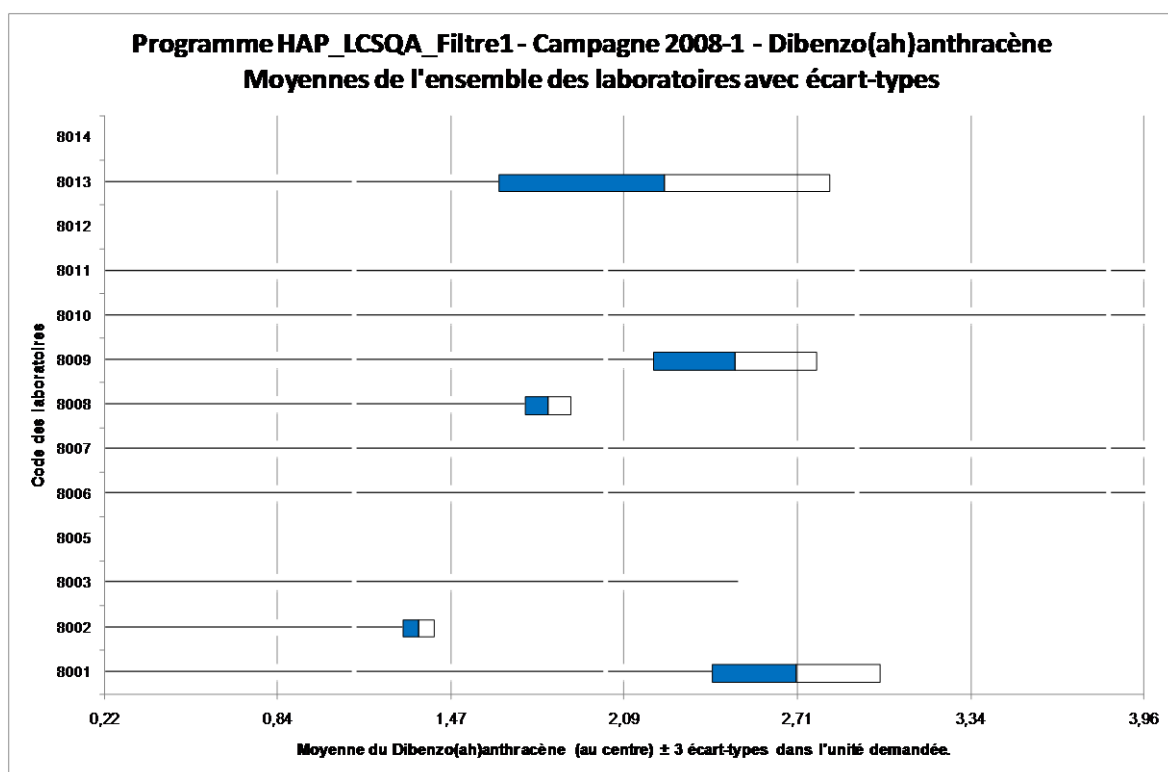


**Programme HAP\_LCSQA\_Filtre1 - Campagne 2008-1 - Benzo(a)pyrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

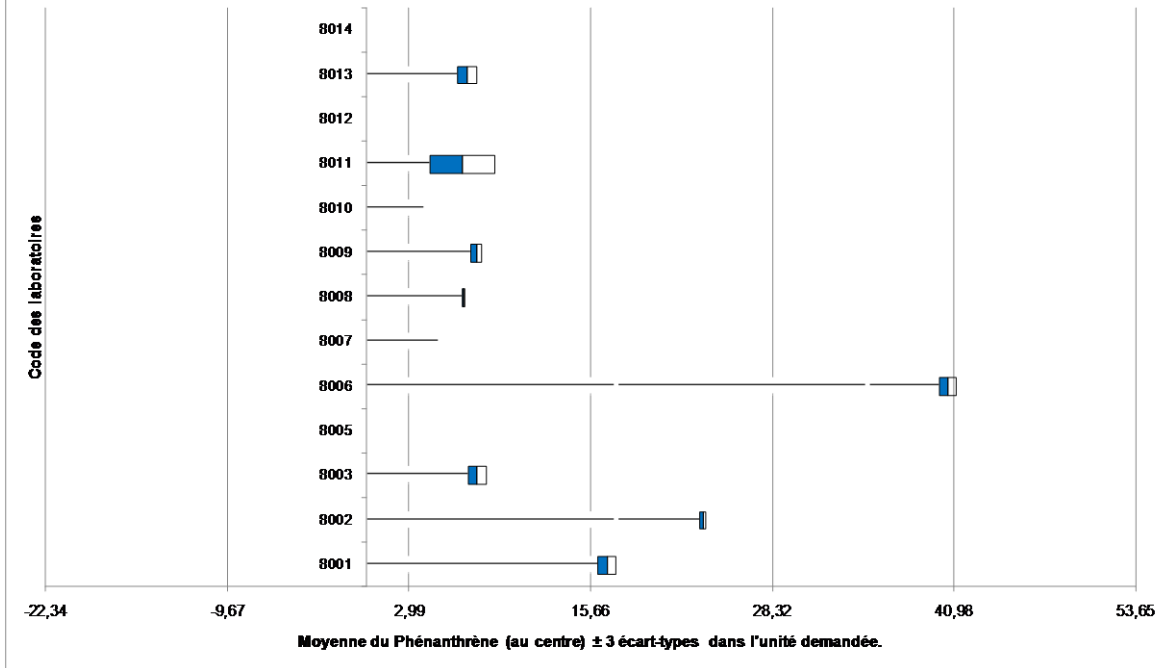








**Programme HAP\_LCSQA\_Filtre1 - Campagne 2008-1 - Phénanthrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**







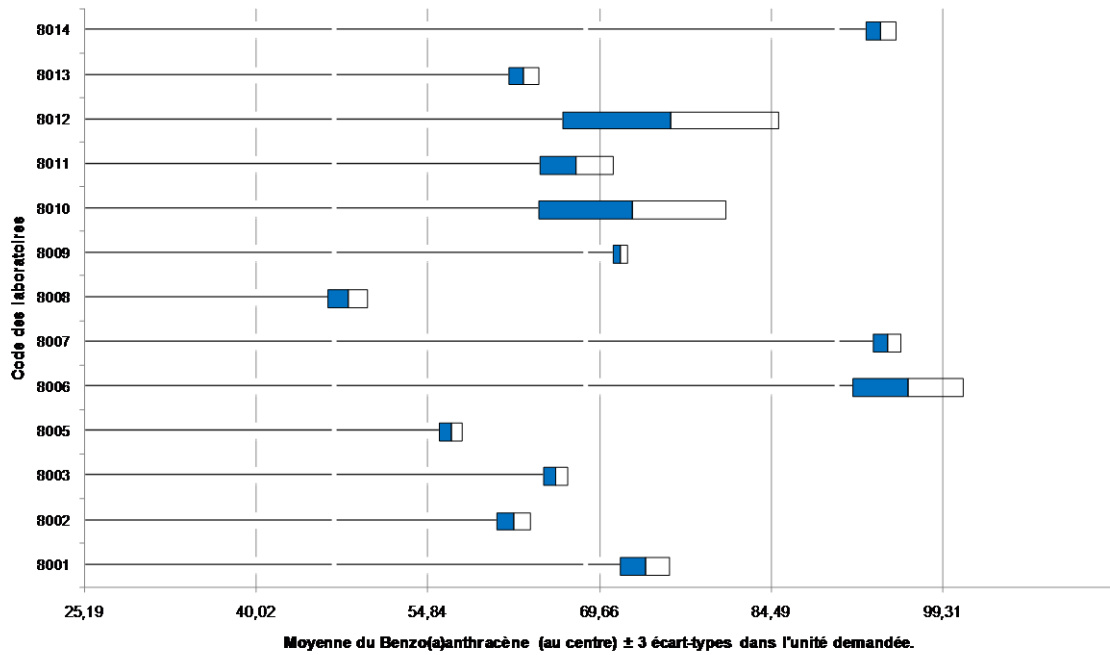
**ANNEXE 13**

(5 pages)

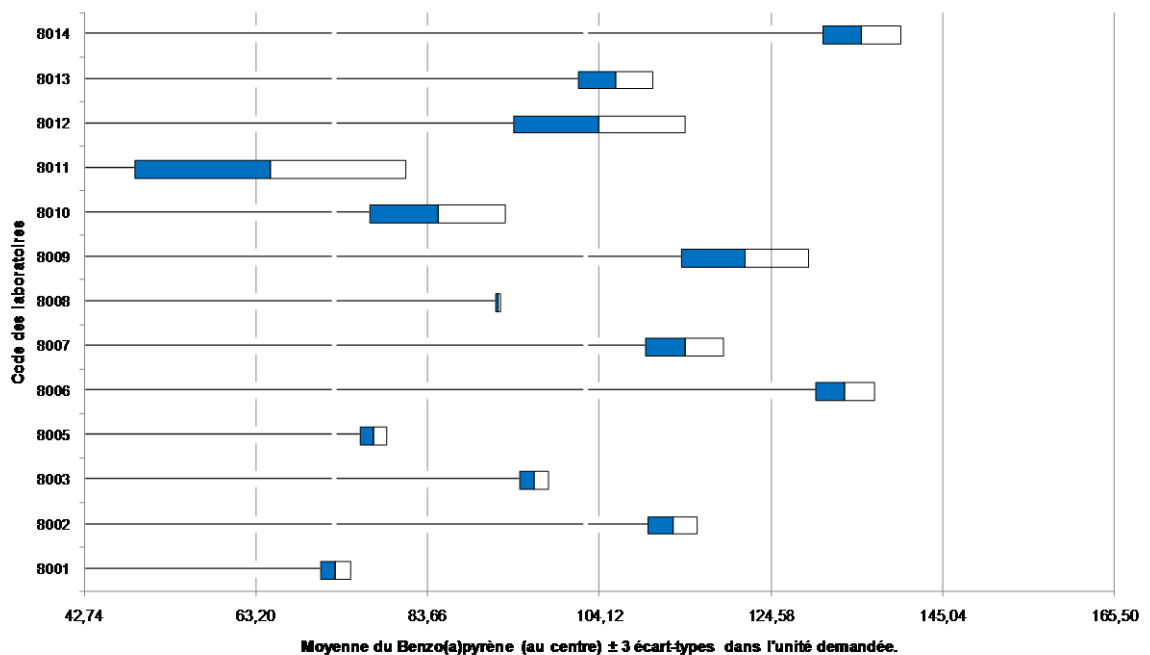
Courbes de répartition statistique pour le filtre 2

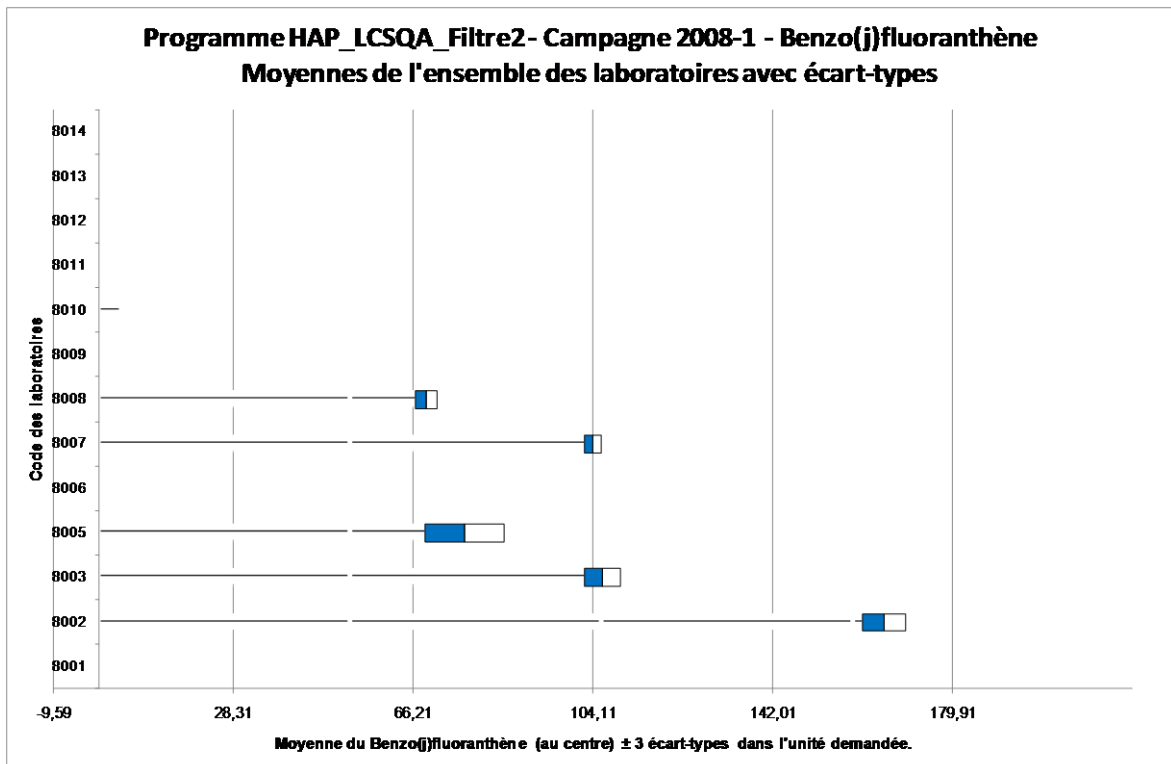
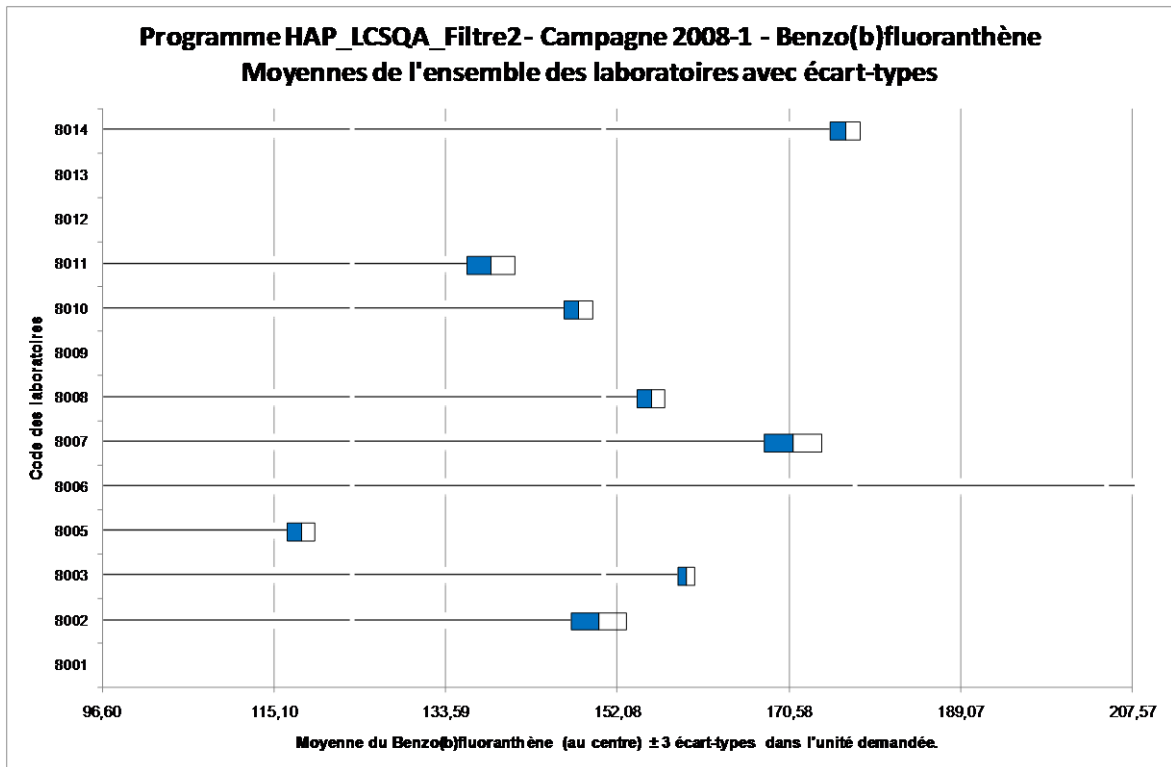


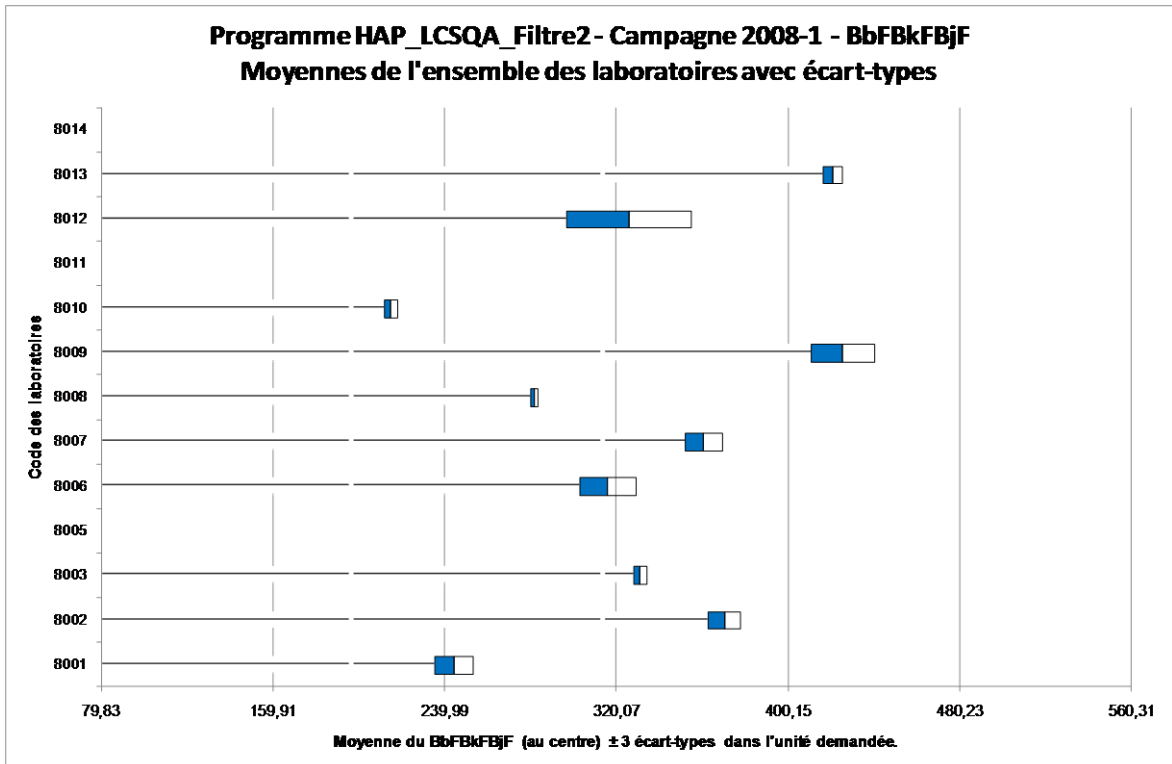
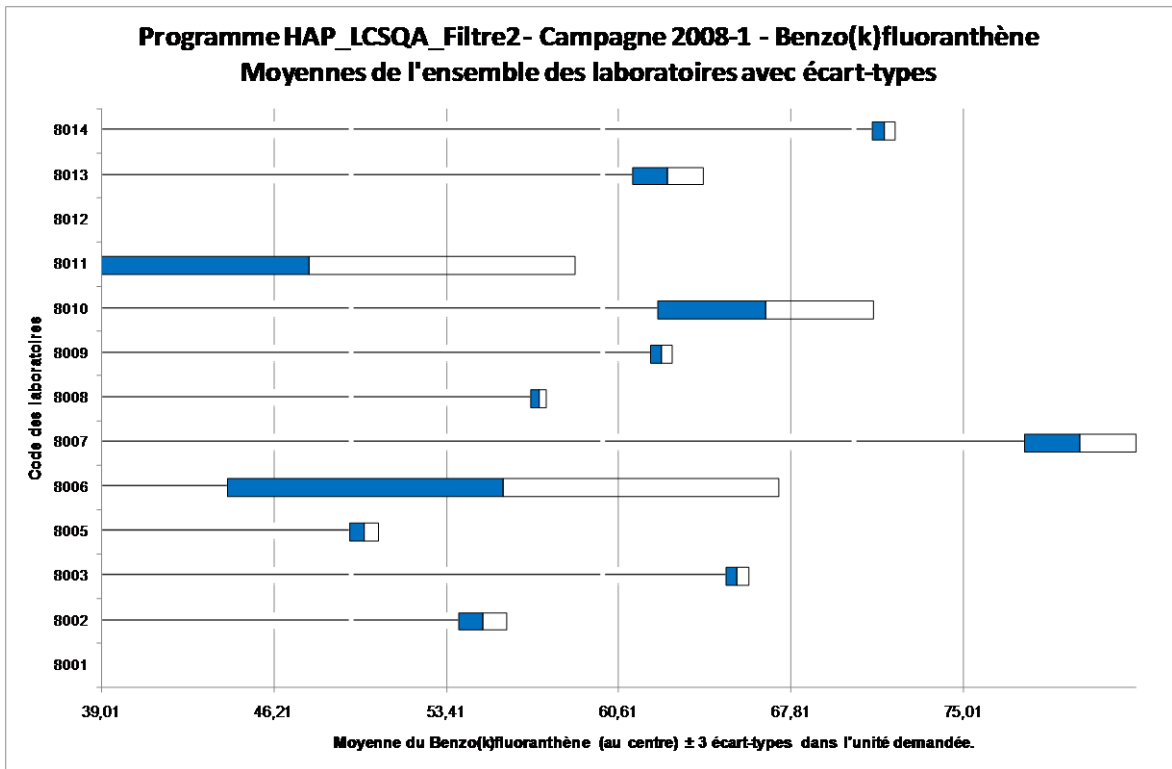
**Programme HAP\_LCSQA\_Filtre2 - Campagne 2008-1 - Benzo(a)anthracène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

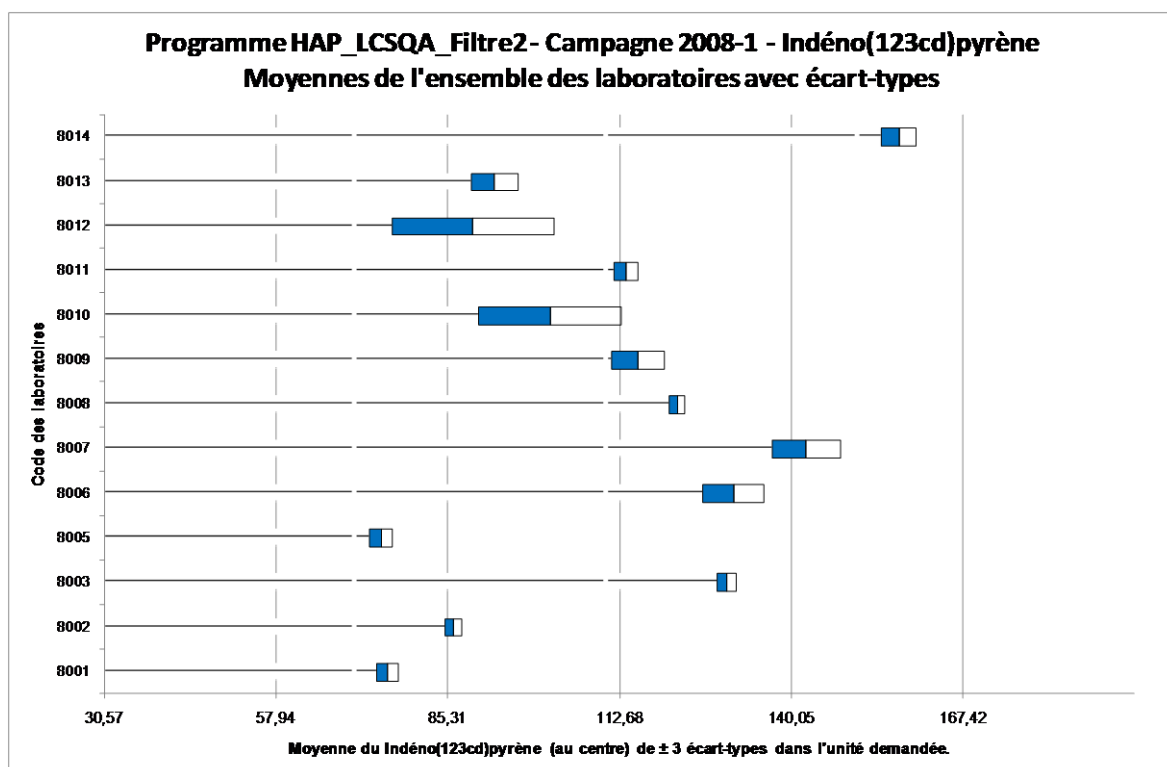
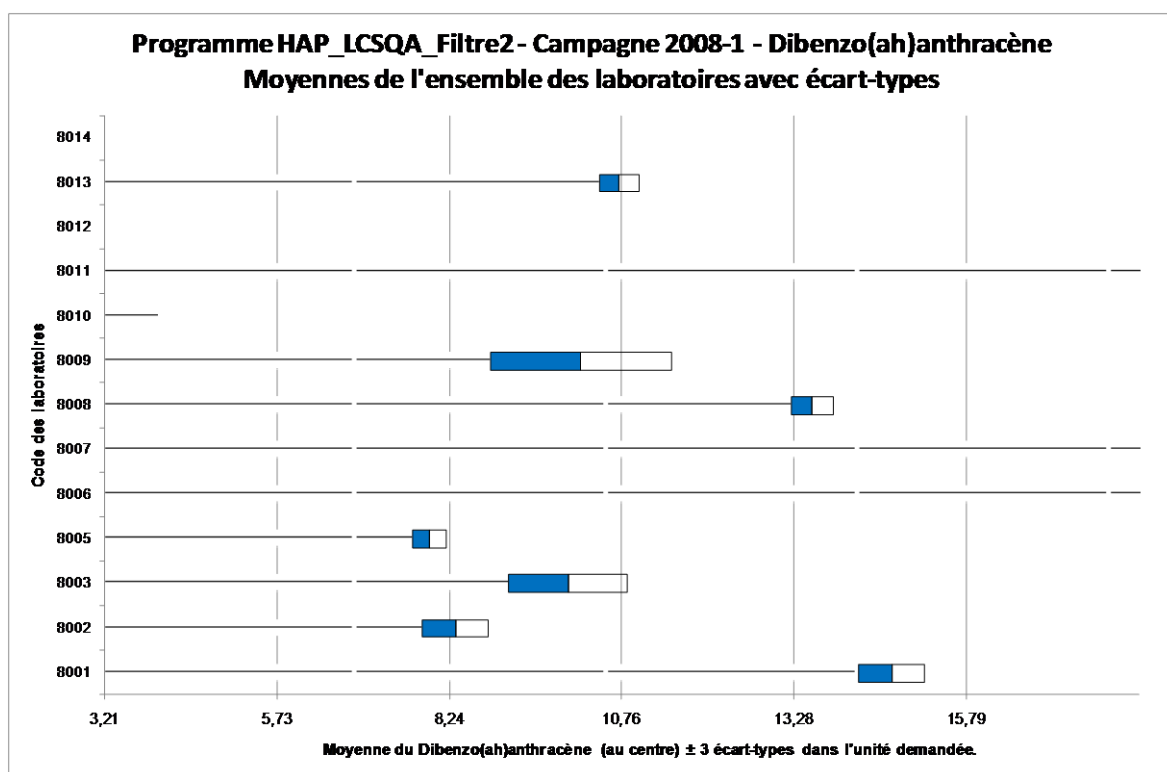


**Programme HAP\_LCSQA\_Filtre2 - Campagne 2008-1 - Benzo(a)pyrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

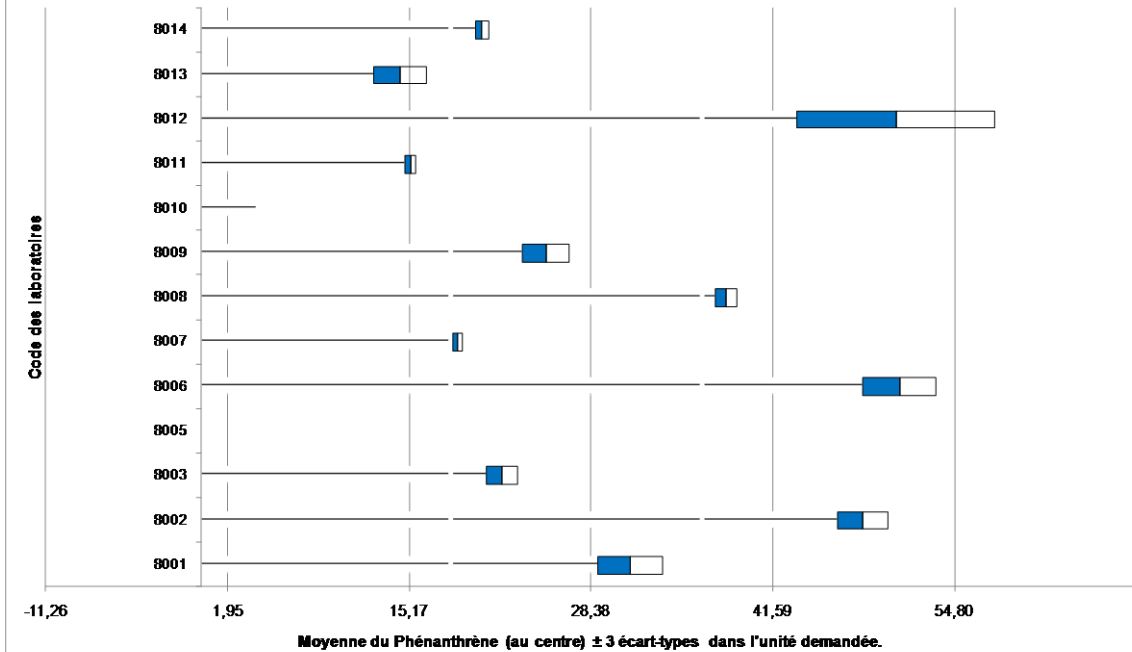








**Programme HAP\_LCSQA\_Filtre2 - Campagne 2008-1 - Phénanthrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**







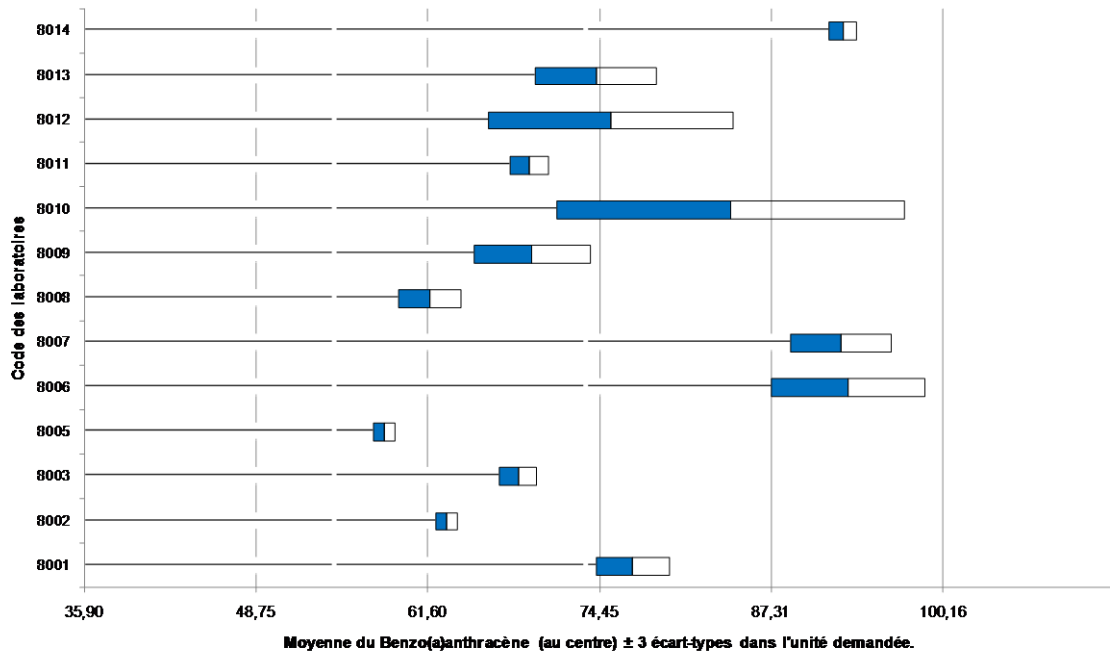
**ANNEXE 14**

(5 pages)

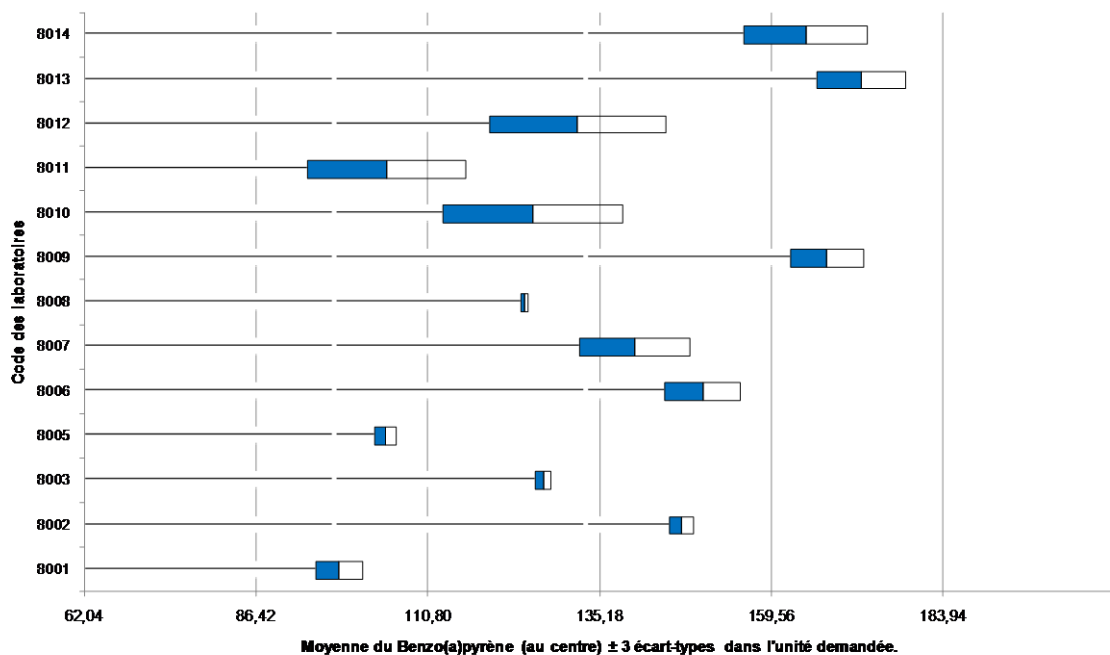
Courbes de répartition statistique pour le filtre 3

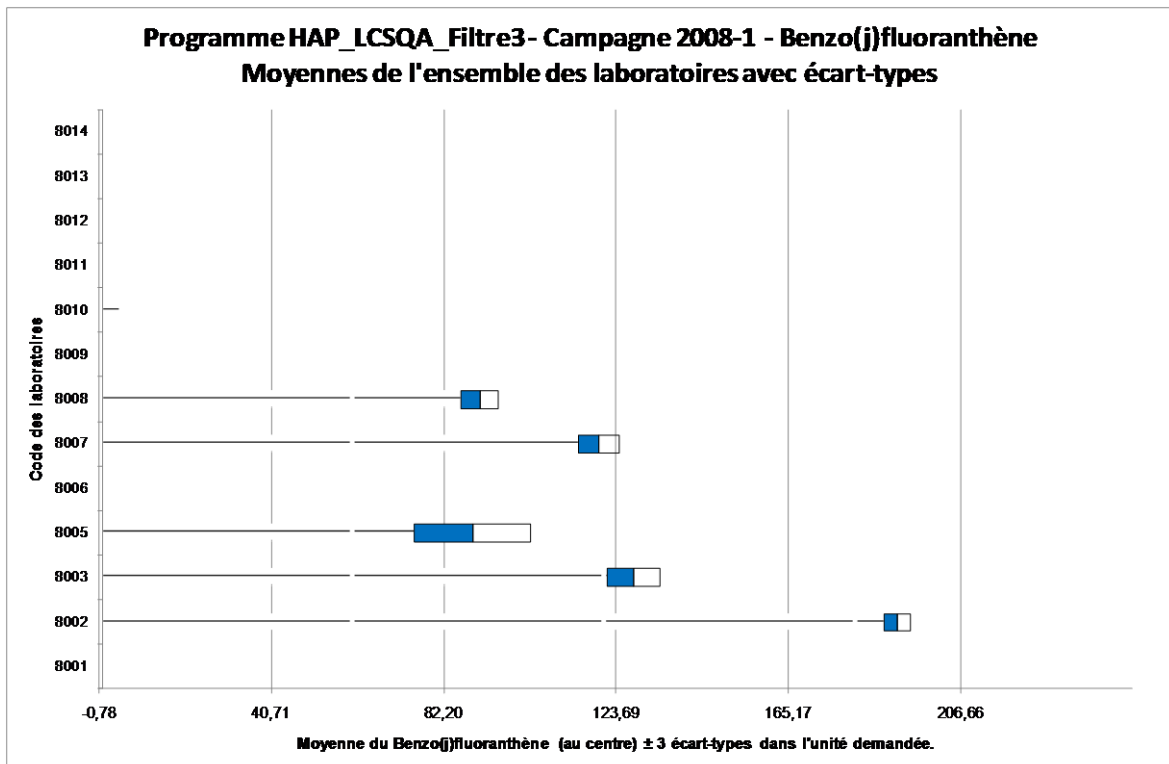
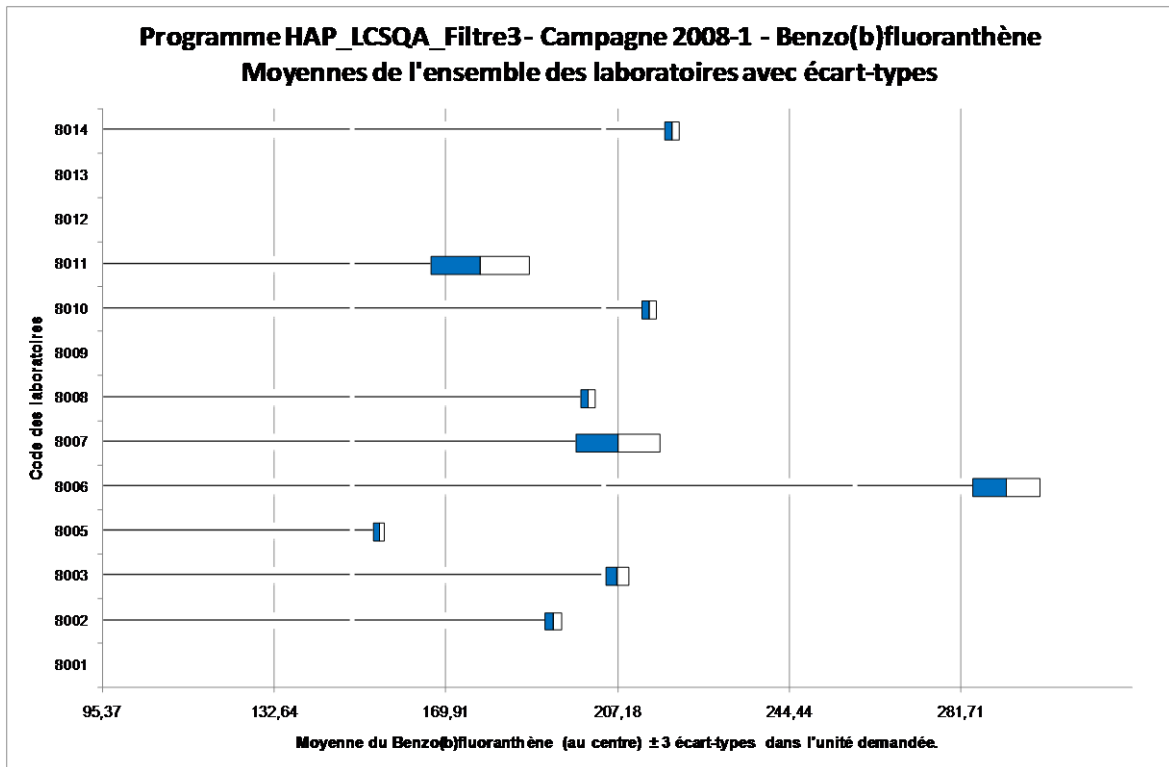


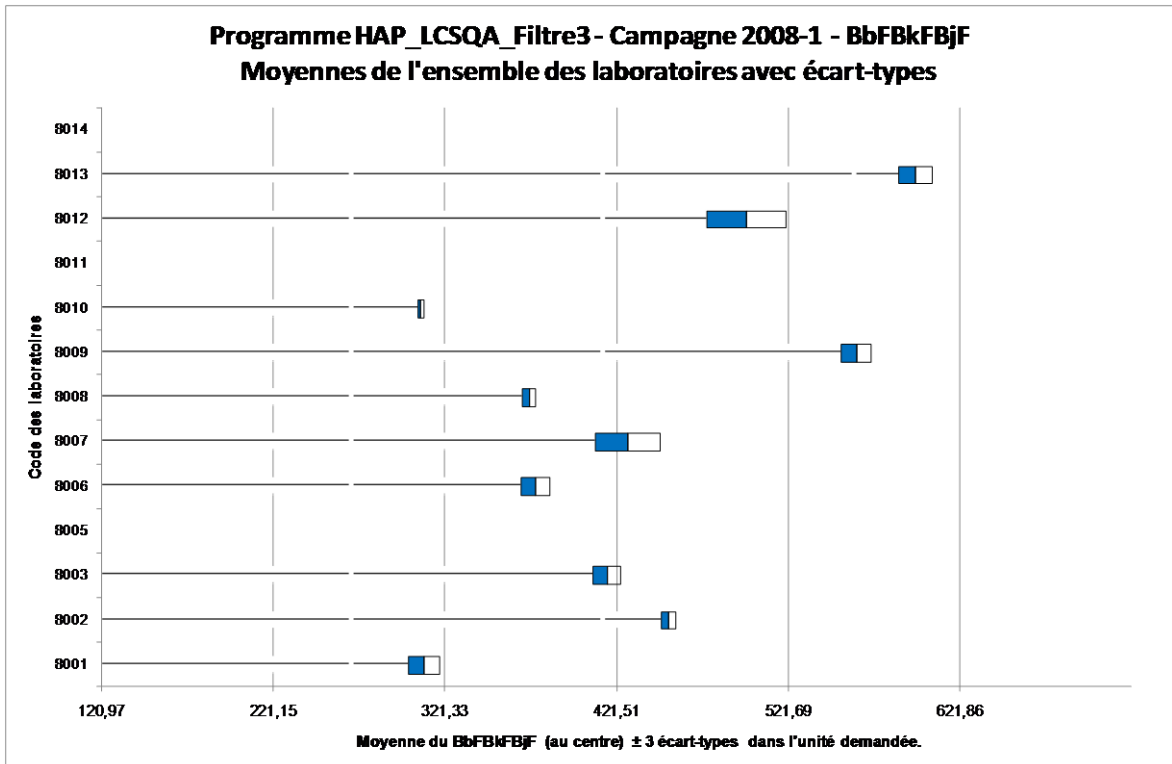
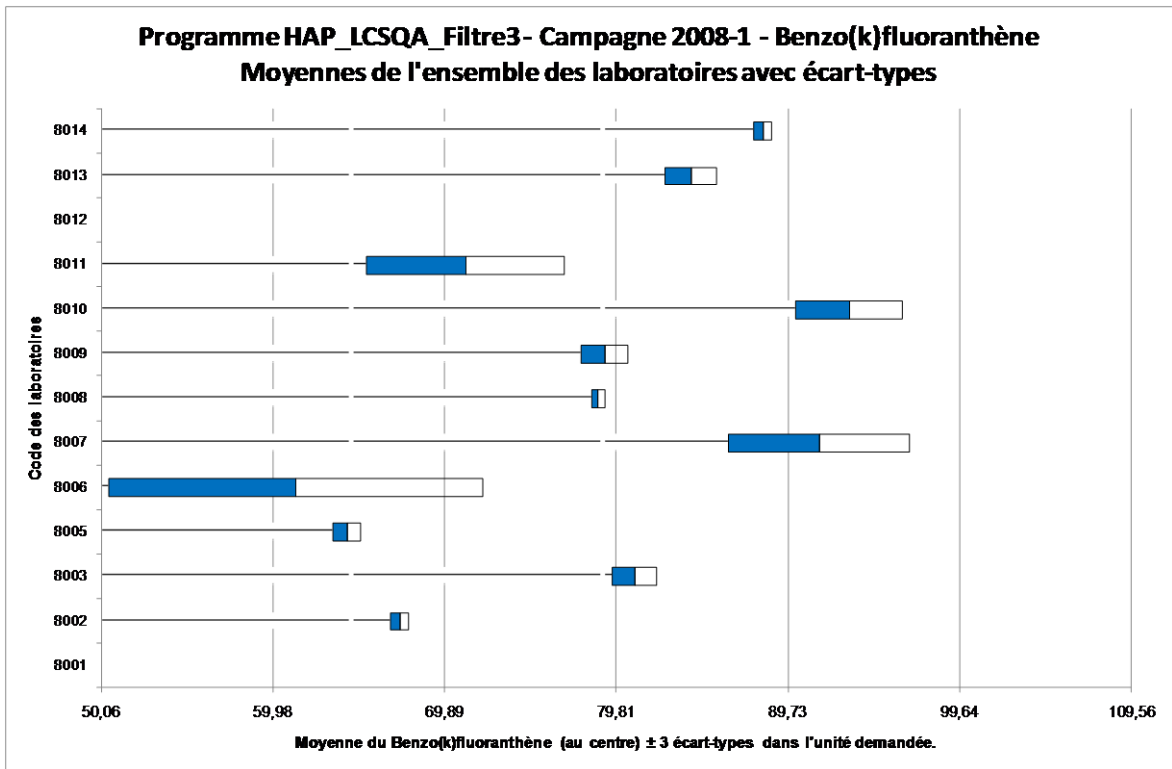
**Programme HAP\_LCSQA\_Filtre3 - Campagne 2008-1 - Benzo(a)anthracène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

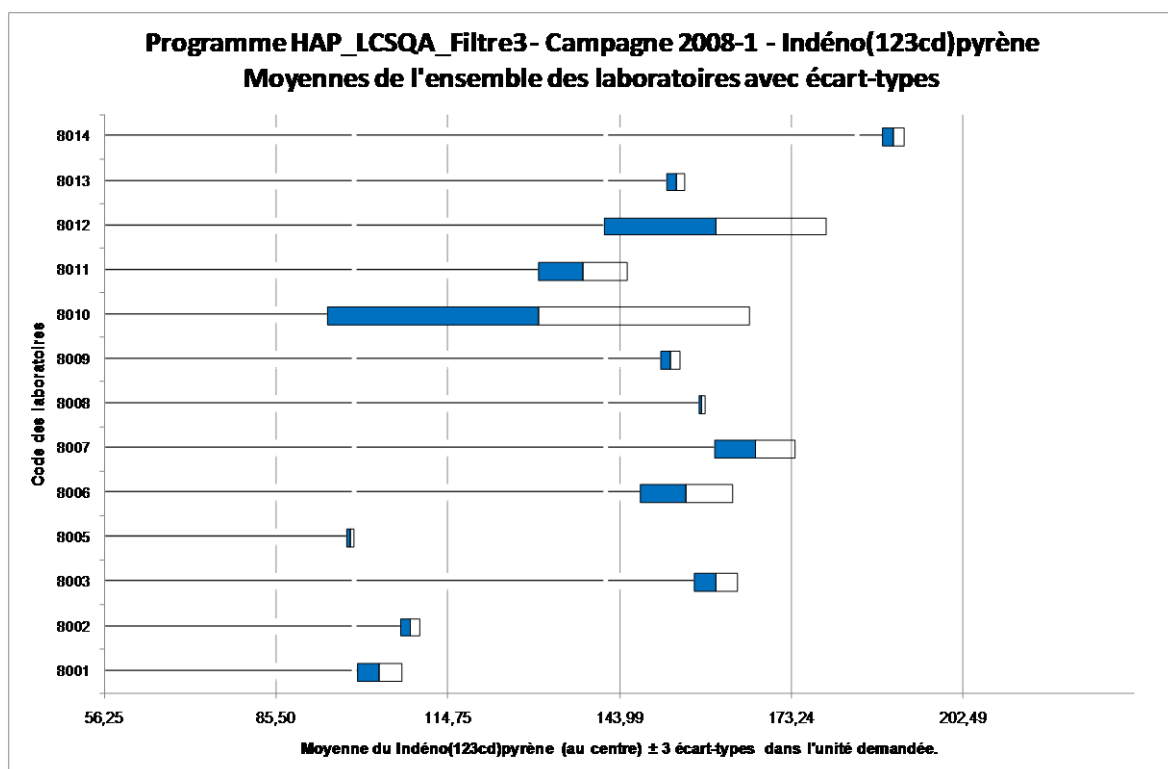
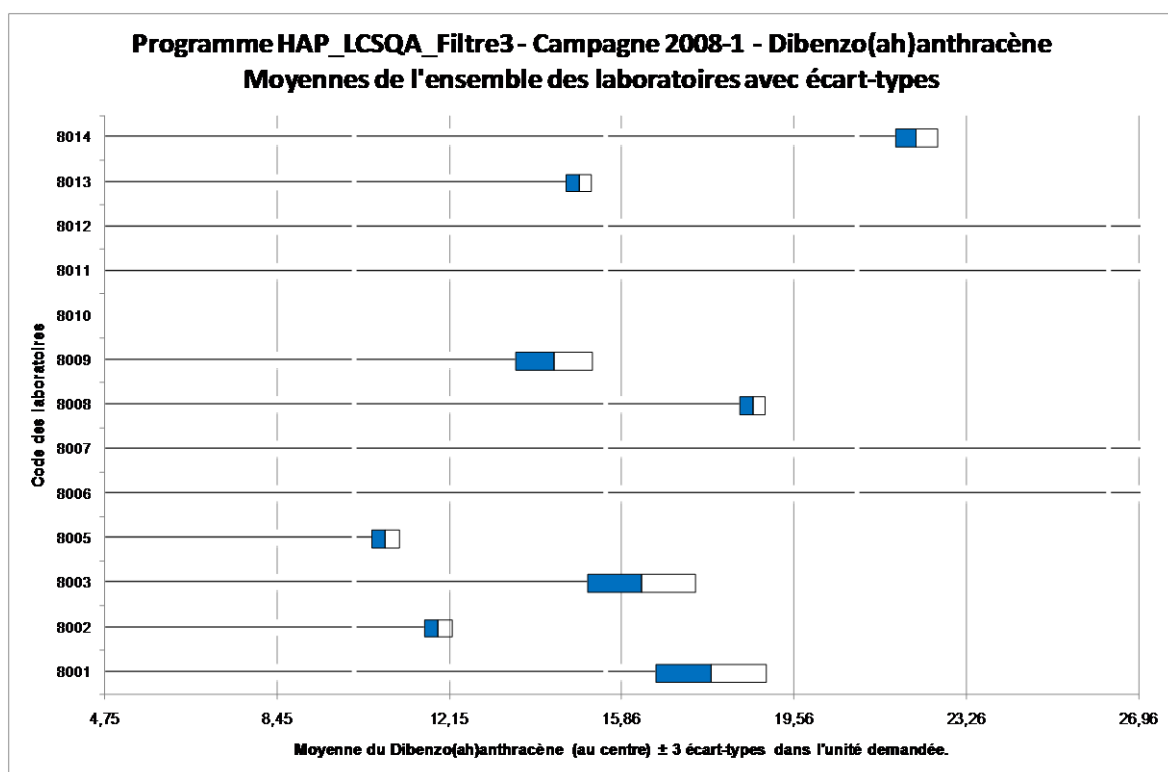


**Programme HAP\_LCSQA\_Filtre3 - Campagne 2008-1 - Benzo(a)pyrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

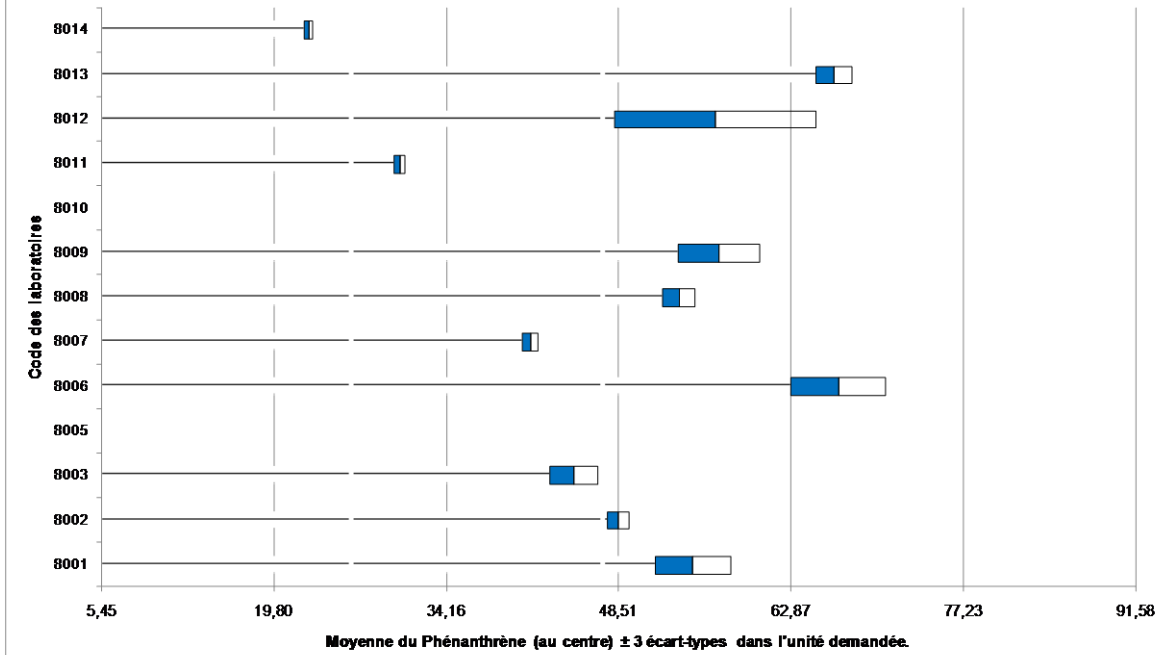








**Programme HAP\_LCSQA\_Filtre3 - Campagne 2008-1 - Phénanthrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**





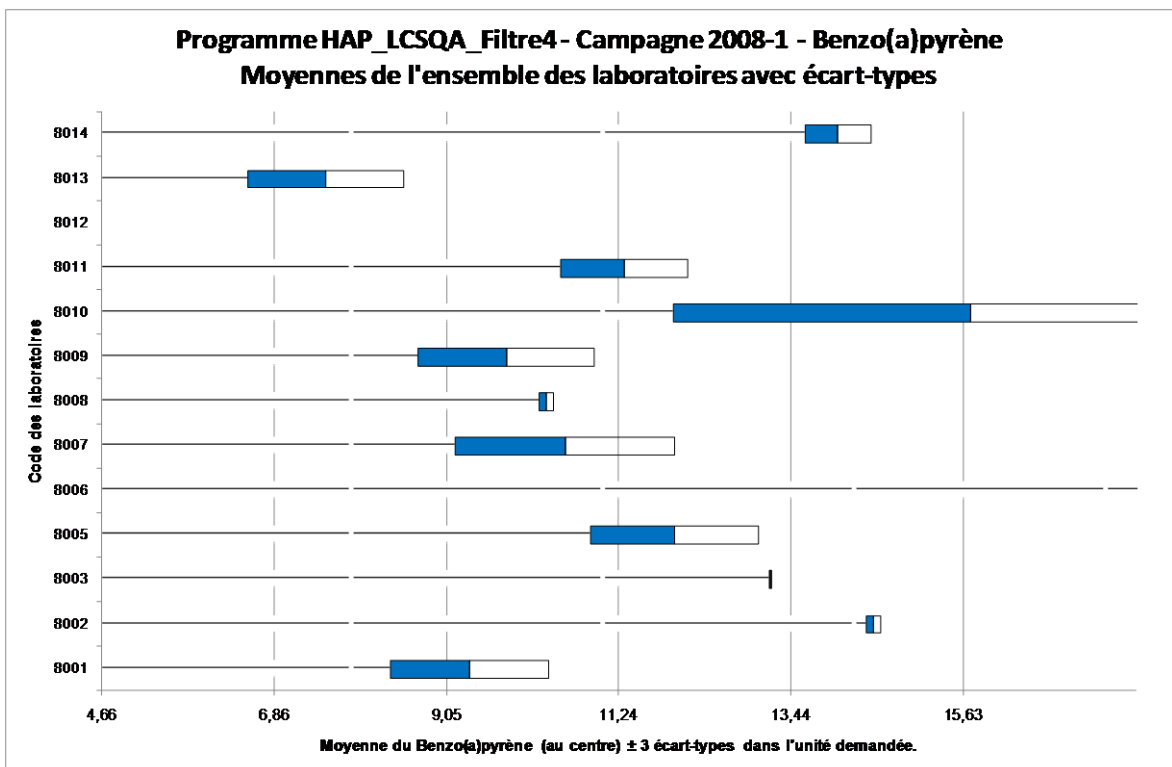
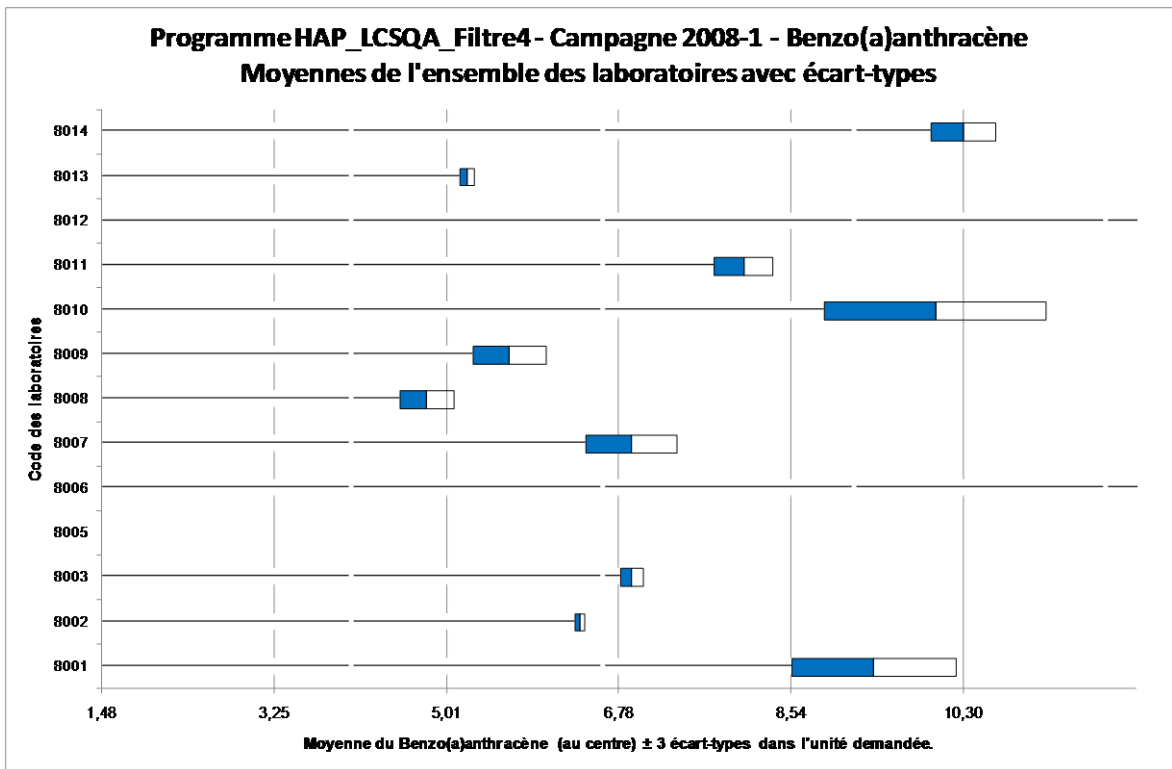


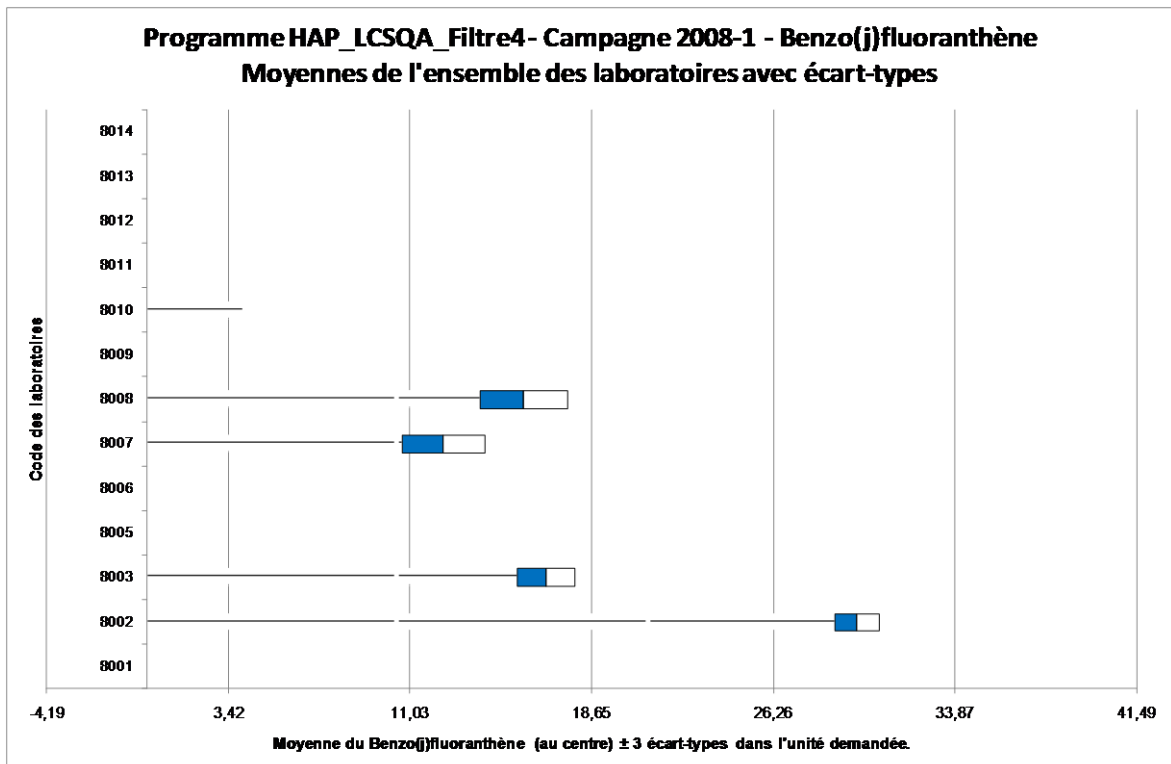
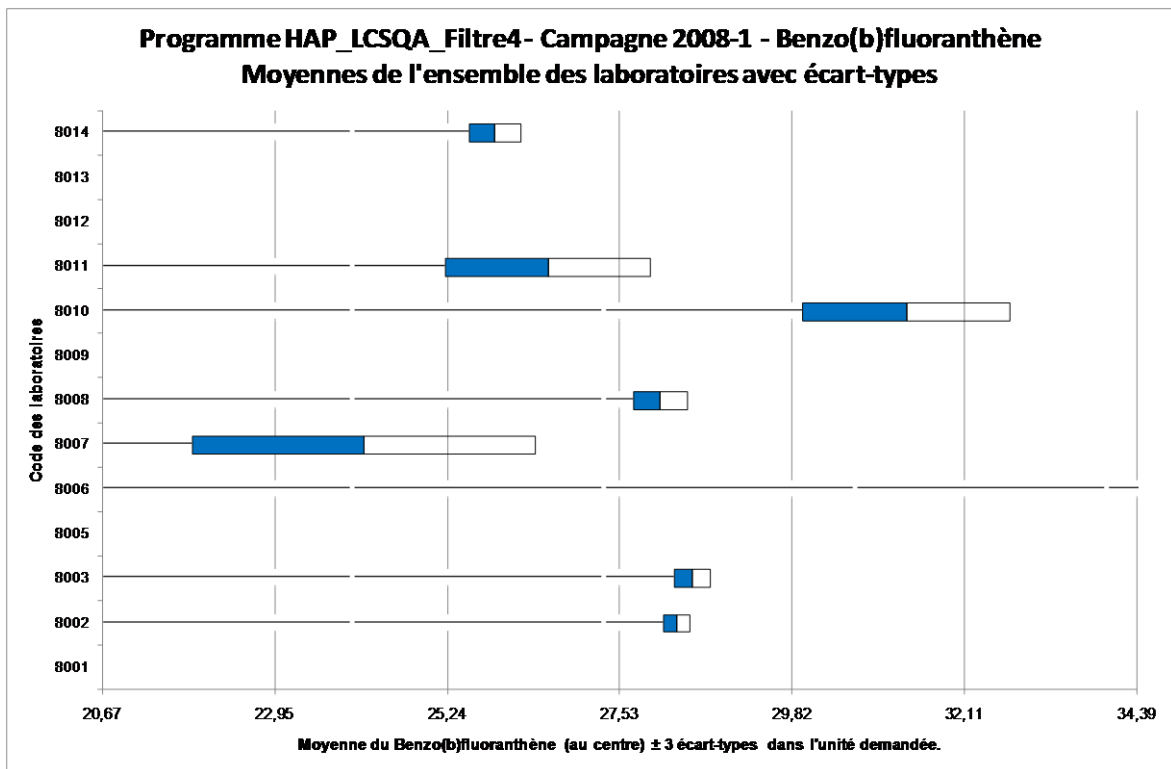
**ANNEXE 15**

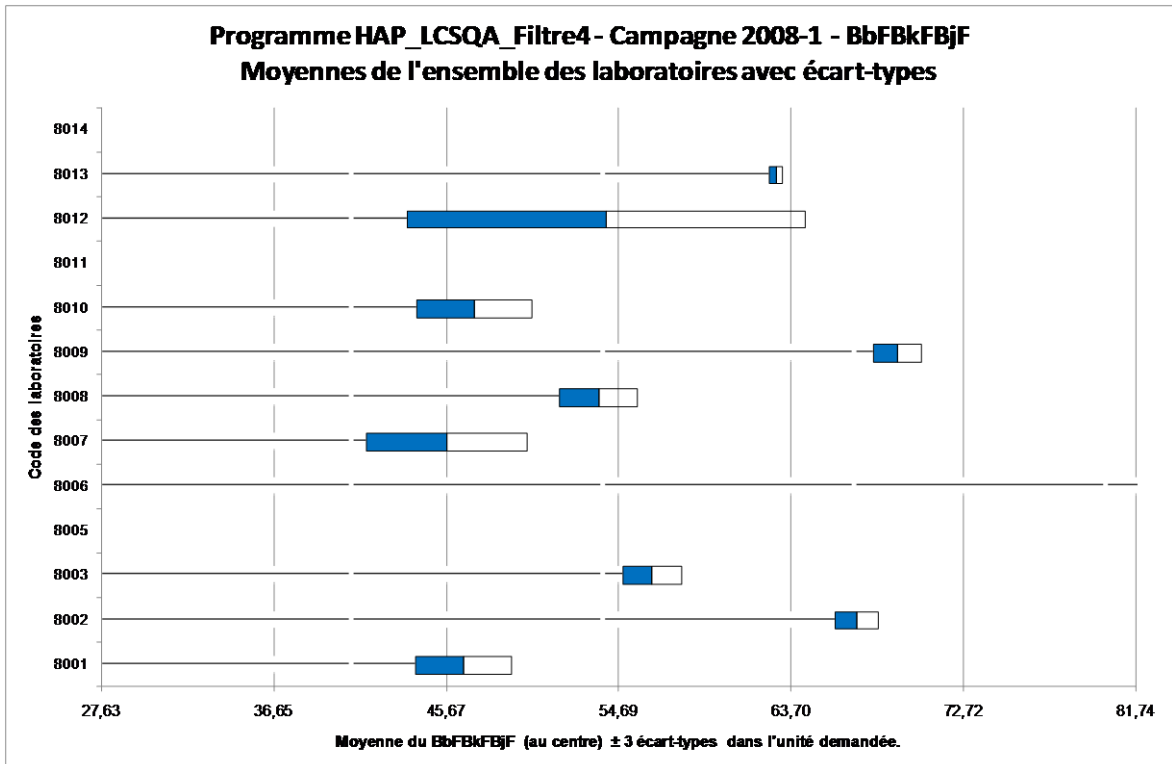
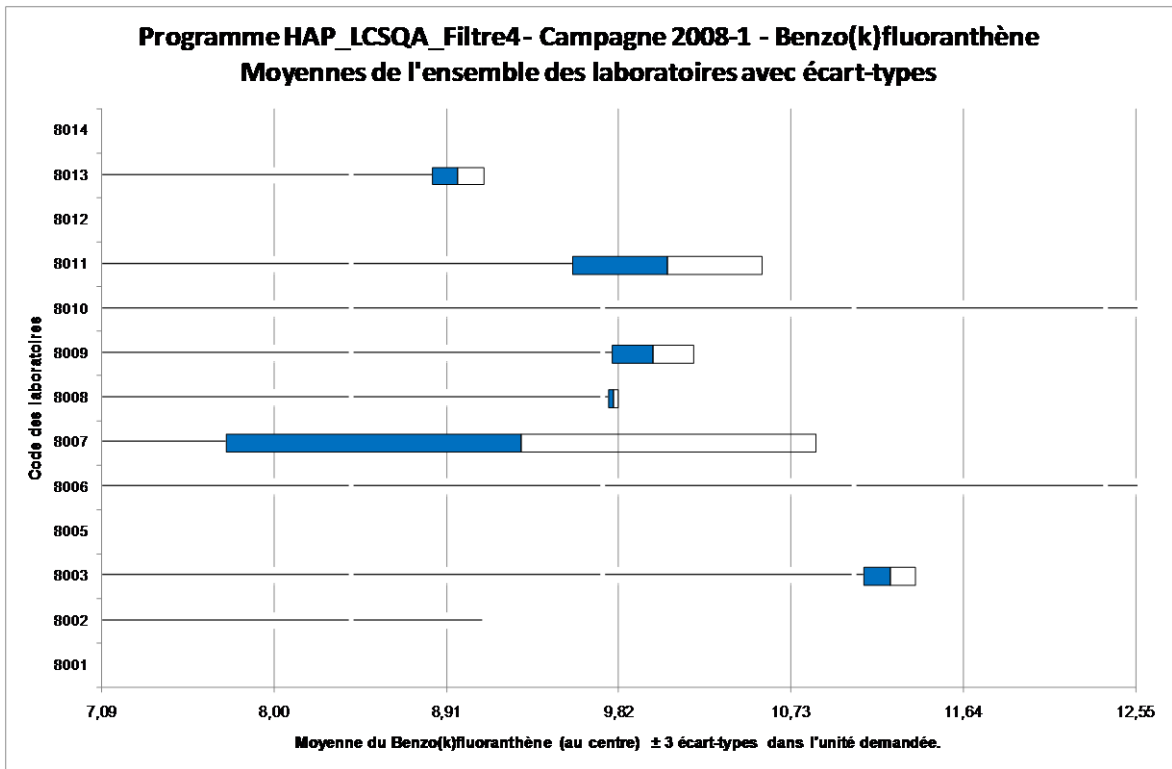
(5 pages)

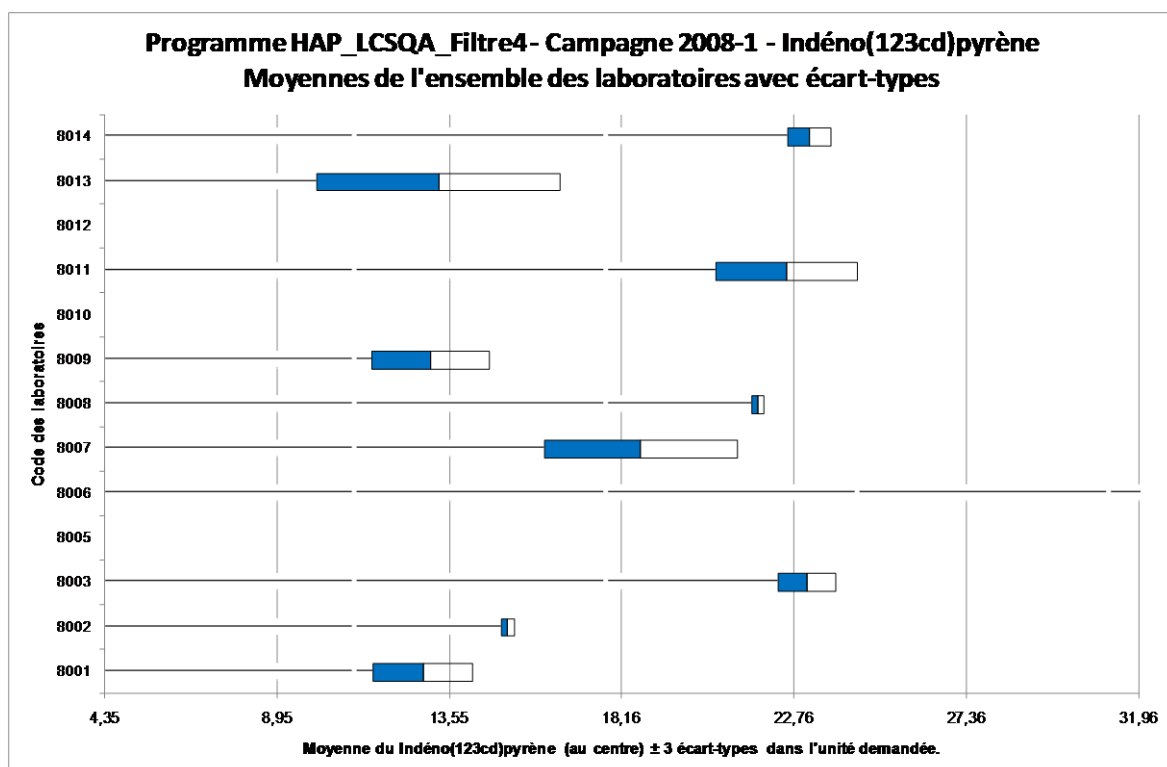
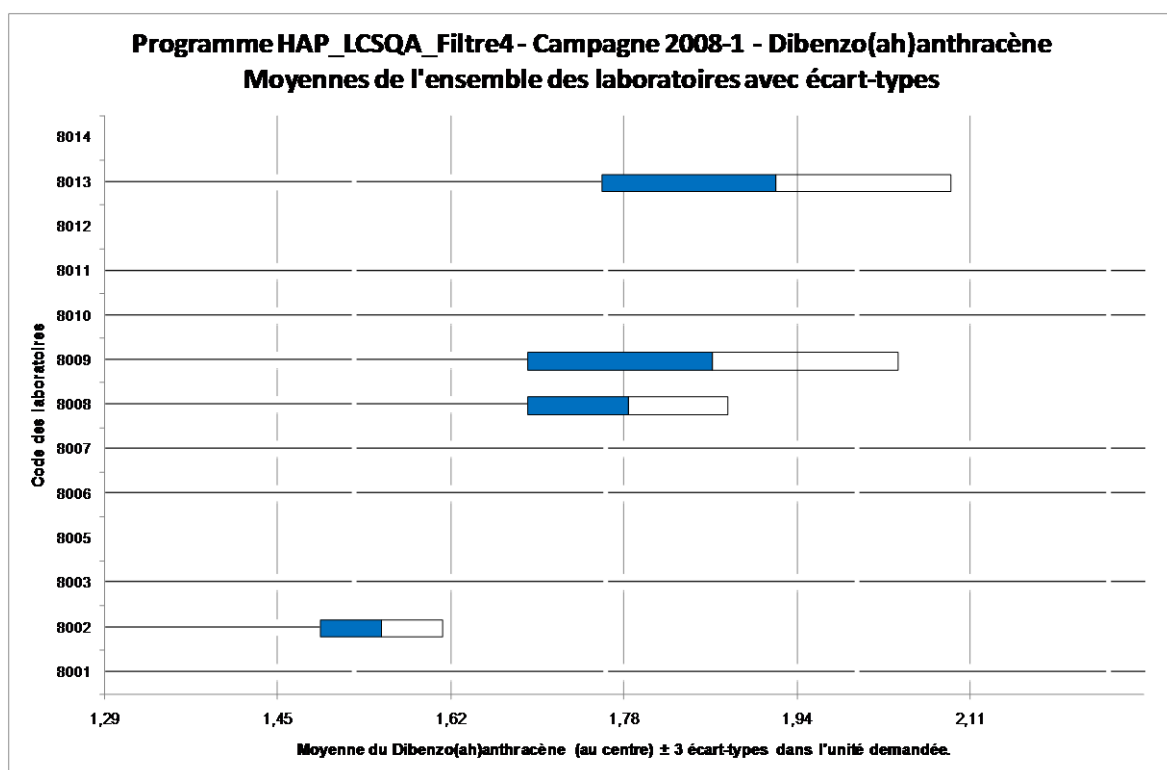
Courbes de répartition statistique pour le filtre 4











**Programme HAP\_LCSQA\_Filtre4 - Campagne 2008-1 - Phénanthrène**  
**Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types**

