



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



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

Rapport intermédiaire

Septembre 2010

Programme 2010

Convention LNE: 2100083488

Eva LEOZ-GARZIANDIA
Beatrice LALERE





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)

Septembre 2010

E. LEOZ-GARZIANDIA, S. VERLHAC

Ce document comporte 55 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Stéphane VERLHAC	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Martine RAMEL
Qualité	Technicien unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS, Direction des Risques Chroniques
Visa			



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**

Septembre 2010

TABLE DES MATIÈRES

1. RESUME.....	3
2. INTRODUCTION.....	5
3. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI ET PRESENTATION DU TRAITEMENT STATISTIQUE	7
3.1 Organisation de l'essai	7
3.2 Laboratoires participants	8
3.3 Choix des HAP	8
3.4 Exploitation statistique des résultats.....	8
4. PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAI	11
4.1 Solutions étalons certifiées	11
4.2 Matériaux liquides « Extraits de filtres »	11
4.3 Matériaux solides	11
4.4 Choix des concentrations	11
5. VALIDATION DES MATERIAUX DE L'ESSAI INTER-LABORATOIRE.....	12
5.1 Préparation et certification des matériaux de référence du LNE	13
5.1.1 Fabrication des solutions étalons.....	13
5.1.2 Certification des solutions étalons.....	13
5.2 Validation des matériaux d'essai liquides.....	14
5.2.1 Homogénéité	14
5.2.2 Stabilité	16
5.3 Validation des matériaux d'essai solides.....	16
6. RESULTATS DE L'ESSAI INTERLABORATOIRES.....	18
6.1 Résultats obtenus avec les étalons	18
6.1.1 Résultats bruts (Moyennes et écarts-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population)	18
6.1.2 Moyennes générales et écarts-types de l'essai	20
6.1.2.1 Comparaison des résultats de chaque laboratoire vis-à-vis de la valeur certifiée et de la moyenne robuste.....	22
6.1.3 Evaluation des résultats des laboratoires par les Z-scores.....	24
6.2 Résultats obtenus pour les extraits	33

6.2.1 Résultats bruts (Moyennes et écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population)	33
6.2.2 Moyennes générales et écarts-types de l'essai	34
6.2.3 Evaluation des résultats des laboratoires par les Z-scores	35
6.3 Résultats des filtres	42
6.3.1 Résultats bruts (Moyennes et écarts-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population)	42
6.3.2 Moyennes générales et écarts-types de l'essai	43
6.3.3 Evaluation des résultats des laboratoires par les Z-scores	46
7. LISTE DES ANNEXES	55

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 2010. 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 selon la norme NF EN 15549¹ afin de savoir comment les différents laboratoires se situent par rapport aux exigences de la directive et de la norme, 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 étant seulement applicable pour le B[a]P, les laboratoires ont mis en œuvre leurs propres méthodes analytiques pour les autres HAP de la directive, ce qui permettra 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 ;
- Trois matériaux liquides (deux dans du dichlorométhane, un dans du toluène) préparés par l'INERIS à partir d'un prélèvement réel sur membrane en quartz, à analyser sans autre traitement, notés : Extrait 1, Extrait 2 et Extrait 3 ;

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 m³/h. Chaque filtre était découpé avec un emporte-pièce en 16 morceaux de 47 mm de diamètre. Quatre filtres notés Filtre 1, Filtre 2, Filtre 3 et Filtre 4 ont ainsi été envoyés aux laboratoires.

Comme lors de l'essai réalisé en 2008², cet exercice comprenait des matrices des concentrations très différentes afin de prendre en compte les gammes de travail habituelles des laboratoires travaillant sur des filtres issus des prélèvements haut débit ou bas débit.

Suite aux conclusions de l'essai de 2008, l'analyse robuste des résultats selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5 a été mise en œuvre pour cet essai.

Dans ce rapport intermédiaire sont présentés uniquement les résultats bruts ainsi que les résultats issus des tests statistiques en vue d'une diffusion rapide aux laboratoires afin que chacun examine ses propres résultats et puisse rapidement mettre en œuvre d'éventuelles mesures correctives. L'interprétation ainsi que la mise en perspective des résultats obtenus sera effectuée dans un rapport final qui sera publié fin 2010.

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

² Rapport LCSQA 2009. Essais de comparaison interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques polycycliques. Rapport final. Disponible sur www.lcsqa.org

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 7 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/m³ en valeur annuelle sur les particules PM10), ainsi que du domaine d'application de la norme NF EN 15549¹ (entre 0,04 et 20 ng/m³ 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 sollicités 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 et/ou de quantification 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 2010, l'exercice interlaboratoires organisé par le LCSQA a consisté en l'envoi aux laboratoires participants de trois matrices différentes :

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

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

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.

Sont présentés dans ce rapport, l'organisation de l'essai, la préparation des matériaux soumis à l'essai ainsi que les résultats obtenus après traitement statistique. Les discussions sur les résultats seront présentées dans un second rapport à paraître en fin d'année 2010.

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:

➤ **Février– mai 2010 :**

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 de type Andersen (débit 60 m³/h). Des tests d'homogénéité ont été pratiqués sur 32 morceaux découpés à partir de deux filtres différents.

➤ **Mars 2010 :**

Envoi d'un message électronique aux AASQA pour les informer de l'organisation par le LCSQA du cinquième 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.

➤ **Avril/mai 2010 :**

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 2010.

Réception des bulletins d'inscription des laboratoires intéressés par l'essai interlaboratoire HAP 2010.

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

➤ **17 mai 2010 :**

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.

➤ **25 juin 2010 :**

Fermeture du site internet www.ineris.fr/eil pour la saisie en ligne.

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

➤ **Juillet 2010 :**

Phase d'analyse statistique des résultats.

➤ **Août 2010 :**

Rédaction d'un rapport intermédiaire à destination des laboratoires et des AASQA.

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.

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, 2006 et en 2008 (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* D[a,h]A
Benzo[b]fluoranthène* B[b]F	Indeno[1,2,3-cd]pyrène* In[1,2,3,c,d]P

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

3.4 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'écartier 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. PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAI

Trois différents types de matériaux d'essai préparés par le LNE et l'INERIS ont été expédiés le 17 mai 2010 par transport express dans un caisson isotherme.

4.1 SOLUTIONS ETALONS CERTIFIEES

Quatre matériaux de référence, constitués de quatre solutions étalons, ont été préparés et certifiés par le LNE. Notés : Etalon 1, Etalon 2, Etalon 3 et Etalon 4, ils présentent chacun des concentrations différentes.

4.2 MATERIAUX LIQUIDES « EXTRAITS DE FILTRES »

Trois matériaux liquides correspondant à des niveaux de concentrations différents (deux dans du dichlorométhane, un dans du toluène) ont été préparés par l'INERIS à partir de plusieurs prélèvements réels effectués sur filtre en quartz à l'aide d'un préleveur grand volume de type ANDERSEN, équipé d'une tête PM10, à un débit de 60 m³/h, notés : Extrait 1, Extrait 2 et Extrait 3 ;

L'utilisation de matériaux liquides permet de tester la partie « analyse » de chaque laboratoire.

4.3 MATERIAUX SOLIDES

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 m³/h. Chaque filtre était découpé avec un emporte-pièce en 16 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 solides permet de tester l'ensemble de la chaîne analytique (extraction, concentration, purification si nécessaire et analyse) de chaque laboratoire

4.4 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 DA80 (30 m³/h) et avec un partisol (1 m³/h). Le volume d'air ainsi prélevé est de 720 m³ avec le DA80 et de 24 m³ 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. Les valeurs en gras sont pertinentes et à prendre en compte dans l'exploitation de l'essai.

Matériaux d'essai	Partisol (ng/m ³)	DA80 (ng/m ³)	Commentaires concernant les valeurs en gras
Etalon 1	24,12	0,80	Valeur proche de la valeur cible (1 ng/m ³) pour un prélèvement haut débit
Etalon 2	0,75	0,03	Valeur proche de la limite de quantification définie dans le rapport de recommandations du LCSQA pour un prélèvement haut débit et valeur proche de la valeur cible (1 ng/m ³) pour un prélèvement bas débit
Etalon 3	0,34	0,01	Valeur proche de la limite de détection définie dans le rapport de recommandations du LCSQA pour un prélèvement haut débit
Etalon 4	0,01	0,0004	Valeur proche de la limite de détection définie dans le rapport de recommandations du LCSQA pour un prélèvement bas débit
Extrait 1	0,18	0,01	Valeur proche de la limite de détection définie dans le rapport de recommandations du LCSQA pour un prélèvement haut débit
Extrait 2	13,38	0,45	Valeur proche du seuil d'évaluation minimal (0.4 ng/m ³) défini par la directive pour un prélèvement haut débit
Extrait 3	22,02	0,73	Valeur proche de la valeur cible (1 ng/m ³) pour un prélèvement haut débit
Filtre 1	5,31	0,18	Concentration typique « haute » (période hivernale) pour un prélèvement bas débit Concentration typique « basse » (période estivale) pour un prélèvement haut débit
Filtre 2	4,40	0,15	
Filtre 3	4,57	0,15	
Filtre 4	4,90	0,16	

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

5. VALIDATION 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 la distribution des matériaux d'essai.

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

Le suivi de la stabilité des extraits des filtres 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 ont été effectués dans les semaines précédant l'envoi des échantillons.

5.1 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 homogènes et stables dans le temps.

5.1.1 FABRICATION DES SOLUTIONS ETALONS

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

Des solutions mères ont été obtenues pour chaque composé 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, contenant l'ensemble des HAP étudiés, a été ensuite préparée par dilution gravimétrique des solutions mères individuelles ci-dessus.

Les solutions étalons 2, 3 et 4 dans le toluène ont été obtenues par dilutions gravimétriques de la solution étalon 1 :

- Sol 2 : dilution par environ 30 de la solution étalon 1
- Sol 3 : dilution par environ 70 de la solution étalon 1
- Sol 4 : dilution par environ 2000 de la solution étalon 1

Ces solutions ont été réparties dans différents flacons : environ 1,2 mL ont été introduits dans les flacons numérotés, identifiés, puis stockés à l'abri de la lumière.

5.1.2 CERTIFICATION DES SOLUTIONS ETALONS

La certification de la concentration de la solution étalon 1 a été réalisée par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie 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 à partir des masses pesées lors des dilutions.

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

Composés	Solution 1		Solution 2		Solution 3		Solution 4	
	ng de composé/ml de toluène	Incertitude U(k=2) (ng/ml)	ng de composé/ml de toluène	U(k=2) (ng/ml)	ng de composé/ml de toluène	U(k=2) (ng/ml)	ng de composé/ml de toluène	U(k=2) (ng/ml)
Benzo_a_anthracène	424	7	13,27	0,22	6,04	0,11	0,192	0,035
Benzo_a_pyrène	578,8	8,8	18,11	0,28	8,24	0,13	0,262	0,048
Benzo_b_fluoranthène	836	13	26,17	0,4	11,91	0,19	0,379	0,069
Benzo_k_fluoranthène	406	17	12,71	0,55	5,78	0,25	0,184	0,034
Dibenzo_a,h_anthracène	360	10	11,28	0,33	5,13	0,15	0,163	0,03
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	1184	18	37,05	0,58	16,86	0,28	0,536	0,097
Phénanthrène	2446	35	76,5	1,1	34,84	0,54	1,11	0,200
Benzo_j_fluoranthène	387	11	12,11	0,34	5,51	0,16	0,175	0,032
B(b)F + B(j)F + B(k)F	1629	24	50,99	0,76	23,2	0,35	0,738	0,083

* Tous les laboratoires ne pouvant pas séparer les trois B[b]F, B[j]F et B[k]F, la somme de ceux ci a été calculée.

Tableau 3. Concentrations des solutions étalons préparées pour l'essai de comparaison interlaboratoire de 2010

Les incertitudes ont été évaluées à partir de l'incertitude liée à l'analyse quantitative et de la reproductibilité inter flacons qui tient compte des incertitudes liées à l'homogénéité des échantillons.

Au vu des résultats obtenus sur l'évolution des concentrations au cours du temps, l'incertitude liée à la stabilité a été considérée comme négligeable.

5.2 VALIDATION DES MATERIAUX D'ESSAI LIQUIDES

5.2.1 HOMOGENEITE

Pour chaque matériau d'essai préparé, 8 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 ± 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 8 mesures (10 pour l'extrait 1) 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 σ : 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	Extrait 3
Phénanthrène	F test: non ok Ss/σ = 0,043	F test: ok	F test: non ok Sx/σ = 0,052
Benzo[a]Anthracène	F test: ok	F test: ok	F test: ok
Benzo[b]Fluoranthène	F test: ok	F test: ok	F test: ok
Benzo[j]Fluoranthène	F test: ok	F test: ok	F test: non ok Ss/σ non calculable
Benzo[k]Fluoranthène	F test: non ok Ss/σ = 0,022	F test: ok	F test: ok
Benzo[a]Pyrène	F test: ok	F test: ok	F test: ok
Dibenzo[a,h]Anthracène	F test: ok	F test: ok	F test: ok
Indéno[1,2,3-cd]Pyrène	F test: ok	F test: non ok Ss/σ = 0,325	F test: non ok Sx/σ = 0,043

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, Extrait 2 et Extrait 3 présentent une homogénéité (dispersion d'échantillonnage) satisfaisante pour l'ensemble des substances HAP à l'exception de l'indéno[1,2,3-cd]pyrène dans l'extrait 2, pour lequel le résultat obtenu est cependant proche de la valeur critique de 0,3.

5.2.2 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.

En raison d'un problème technique, l'évaluation de la stabilité des matériaux d'essais liquides n'a pu être effectuée durant l'organisation de cet essai interlaboratoire.

Pour mémoire, lors de l'essai interlaboratoire organisé en 2008, les résultats des tests de stabilités ont montré des variations comprises entre -12% et 4% qui étaient essentiellement dues à l'incertitude de la méthode analytique, laquelle a été évaluée en 2009 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 $1,36 \text{ ng/m}^3$ mesurée avec un appareil de prélèvement haut débit. Des résultats du même ordre de grandeur avaient également été obtenus lors des essais de 2006 (-1% et 13%).

Compte tenu des résultats obtenus lors des précédents essais interlaboratoires, les matériaux d'essai liquides de l'INERIS sont jugés stables.

A titre d'information, les échantillons ont été réceptionnés par les laboratoires le 18 ou le 19 mai et analysés entre le 18 mai et le 16 juin.

5.3 VALIDATION DES MATERIAUX D'ESSAI SOLIDES

Des tests avaient déjà été réalisés en 2006 et en 2008 sur différents filtres prélevés avec un préleveur grand volume de type 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 ($20,3 \times 25,4 \text{ cm}$) 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 % en 2006 et 3 et 12% en 2008, 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 m³/h. Les filtres ont été découpés, pour cet essai, en 16 morceaux selon le schéma suivant :

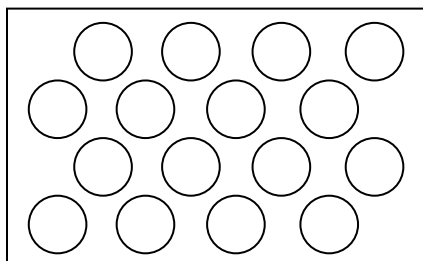


Figure 1. Exemple de découpage des filtres de l'appareil ANDERSEN

Les résultats obtenus en 2010 sur deux filtres issus des prélèvements effectués avec un appareil de type ANDERSEN, confirment ceux obtenus précédemment avec des écarts-types compris entre 3 et 8 %. 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 pour réaliser les prélèvements destinés aux participants de l'essai interlaboratoires. Un préleveur de type ANDERSEN a été installé au mois de février 2010 sur un site en Rhône alpes, dans une zone où l'impact du chauffage au bois est important.

6. 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 7, 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 écarté par la suite via l'avis d'expert avant la réalisation des tests statistiques, afin de ne pas biaiser le résultat final.

6.1 RESULTATS OBTENUS AVEC LES ETALONS

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

Les tableaux 5 à 8 présentent les résultats bruts obtenus pour l'ensemble des laboratoires : la valeur moyenne obtenue pour toute la population, le coefficient de variation de la reproductibilité inter laboratoire (CV_R), et le coefficient de variation de la répétabilité intralaboratoire ($CV_{rép}$).

Substances ou Paramètres	Valeurs certifiées en ng/ml	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	CVR en %	CV_{rép} en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo[a]anthracène	424	419,93	201,78	48,1%	4,1%	11
Benzo[a]pyrène	578,8	587,92	282,43	48,0%	2,7%	13
Benzo[b]fluoranthène	836	872,80	489,15	56,0%	2,8%	9
Benzo[k]fluoranthène	406	424,78	230,27	54,2%	3,4%	11
Dibenzo[a,h]anthracène	360	407,26	284,19	69,8%	3,7%	11
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	1184	1236,36	552,39	44,7%	2,8%	11
Phénanthrène	2446	2598,38	1277,80	49,2%	3,0%	10
Benzo[j]fluoranthène	387	456,83	371,08	81,2%	5,7%	6
B[j]F + B[k]F + B[b]F	1629	1547,62	965,66	62,4%	3,0%	12

Tableau 5. Valeurs certifiées et résultats bruts obtenus pour le MRC du LNE: Solution étalon 1

Substances ou Paramètres	Valeurs certifiées en ng/ml	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	13,27	16,12	9,51	59,0%	5,8%	10
Benzo_a_pyrene	18,11	19,89	9,43	47,4%	4,5%	12
Benzo_b_fluoranthène	26,17	27,11	14,92	55,0%	3,3%	8
Benzo_k_fluoranthène	12,71	16,13	10,25	63,5%	4,4%	10
Dibenzo_a,h_anthracène	11,28	17,61	12,77	72,5%	6,2%	10
Indéno_1,2,3_c,d_pyrene	37,05	37,08	17,70	47,7%	4,8%	11
Phénanthrène	76,5	71,05	17,41	24,5%	5,7%	9
Benzo_j_fluoranthène	12,11	13,87	9,62	69,3%	7,4%	5
B(j)F + B(k)F + B(b)F	50,99	48,96	25,82	52,7%	3,1%	11

Tableau 6. Valeurs certifiées et résultats bruts obtenus pour le MRC du LNE: Solution étalon 2

Substances ou Paramètres	Valeurs certifiées en ng/ml	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	6,04	9,74	10,88	111,7%	9,9%	10
Benzo_a_pyrene	8,24	11,41	10,18	89,2%	10,1%	11
Benzo_b_fluoranthène	11,91	13,03	6,21	47,6%	3,2%	7
Benzo_k_fluoranthène	5,78	10,46	11,51	110,0%	12,3%	9
Dibenzo_a,h_anthracène	5,13	13,07	14,48	110,8%	11,2%	10
Indéno_1,2,3_c,d_pyrene	16,86	19,12	9,50	49,7%	6,8%	10
Phénanthrène	34,84	34,83	10,56	30,3%	5,7%	9
Benzo_j_fluoranthène	5,51	7,63	3,72	48,7%	8,3%	5
B(j)F + B(k)F + B(b)F	23,2	25,66	11,98	46,7%	7,8%	10

Tableau 7. Valeurs certifiées et résultats bruts obtenus pour le MRC du LNE: Solution étalon 3

Substances ou Paramètres	Valeurs certifiées en ng/ml	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	0,192	6,58	12,01	182,6%	2,3%	10
Benzo_a_pyrene	0,262	6,01	11,65	193,9%	3,9%	11
Benzo_b_fluoranthène	0,379	5,84	7,07	121,0%	0,5%	7
Benzo_k_fluoranthène	0,184	7,20	12,68	176,1%	0,8%	9
Dibenzo_a,h_anthracène	0,163	10,14	16,02	158,0%	4,7%	10
Indéno_1,2,3_c,d_pyrene	0,536	8,31	12,70	152,8%	4,8%	10
Phénanthrène	1,11	8,10	12,25	151,2%	10,6%	9
Benzo_j_fluoranthène	0,175	4,10	3,68	89,8%	0,0%	5
B(j)F + B(k)F + B(b)F	0,738	9,86	15,80	160,2%	2,4%	6

Tableau 8. Valeurs certifiées et résultats bruts obtenus pour le MRC du LNE: Solution étalon 4

6.1.2 MOYENNES GENERALES ET ECARTS-TYPES DE L'ESSAI

Les tableaux 9 à 12, présentent les **valeurs calculées**, pour chaque substance après traitements statistiques selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5 avec :

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.

Les courbes de répartitions statistiques sont présentées dans les annexes 7 à 9.

Substances ou Paramètres	Valeurs certifiées en ng/ml	Moyenne robuste x^* en ng/ml	Ecart-type robuste de la moyenne s^* en ng/ml	CVrèp en %	Incetitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml	Ecart-type robuste $w^* = S_r$ (intralaboratoire) en %	Ecart-type de reproductibilité S_R %
Benzo_a_anthracène	424	416,33	137,43	4,1%	51,80	3,6%	33%
Benzo_a_pyrène	578,8	577,64	110,41	2,7%	38,28	2,6%	19%
Benzo_b_fluoranthène	836	827,66	79,36	2,8%	33,07	2,7%	10%
Benzo_k_fluoranthène	406	418,51	75,98	3,4%	28,63	3,6%	18%
Dibenzo_a,h_anthracène	360	358,77	134,25	3,7%	50,60	3,6%	38%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	1184	1175,19	267,25	2,8%	100,72	2,6%	23%
Phénanthrène	2446	2378,93	307,32	3,0%	121,48	3,9%	13%
Benzo_j_fluoranthène	387	422,61	338,31	5,7%	172,65	2,9%	80%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	1629	1452,54	536,78	3,0%	193,69	2,6%	37%

Tableau 9. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le MRC : solution étalon 1

Substances ou Paramètres	Valeurs certifiées en ng/ml	Moyenne robuste x^* en ng/ml	Ecart-type robuste de la moyenne s^* en ng/ml	CVrèp en %	Incetitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml	Ecart-type robuste $w^* = S_r$ (intralaboratoire) en %	Ecart-type de reproductibilité S_R %
Benzo_a_anthracène	13,27	14,45	2,42	7,3%	1,07	6,8%	18%
Benzo_a_pyrène	18,11	17,94	2,66	5,0%	1,00	2,7%	15%
Benzo_b_fluoranthène	26,17	26,62	2,58	3,7%	1,22	5,2%	11%
Benzo_k_fluoranthène	12,71	13,35	1,36	4,9%	0,57	4,6%	11%
Dibenzo_a,h_anthracène	11,28	12,17	2,04	8,8%	0,96	10,2%	19%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	37,05	35,10	8,38	5,3%	3,31	7,5%	25%
Phénanthrène	76,5	74,93	15,70	6,5%	6,94	5,9%	22%
Benzo_j_fluoranthène	12,11	16,59	9,77	9,2%	6,10	13,4%	60%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	50,99	47,60	13,60	3,5%	5,38	4,6%	29%

Tableau 10. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le MRC : solution étalon 2

Substances ou Paramètres	Valeurs certifiées en ng/ml	Moyenne robuste x* en ng/ml	Ecart-type robuste de la moyenne s* en ng/ml	CVrèp en %	Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml	Ecart-type robuste w* = Sr (intralaboratoire) en %	Ecart-type de reproductibilité SR %
Benzo_a_anthracène	6,04	6,17	1,50	14,2%	0,71	7,4%	25%
Benzo_a_pyrène	8,24	8,56	3,62	11,1%	1,43	6,8%	43%
Benzo_b_fluoranthène	11,91	12,59	2,47	4,5%	1,38	5,5%	20%
Benzo_k_fluoranthène	5,78	6,81	2,79	13,9%	1,23	16,8%	43%
Dibenzo_a,h_anthracène	5,13	6,46	2,73	16,1%	1,29	9,4%	43%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	16,86	16,96	6,29	8,5%	2,78	4,8%	37%
Phénanthrène	34,84	34,61	10,13	6,4%	4,48	6,5%	30%
Benzo_j_fluoranthène	5,51	8,39	4,13	13,8%	2,98	21,6%	53%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	23,2	21,51	15,09	10,5%	6,29	8,8%	71%

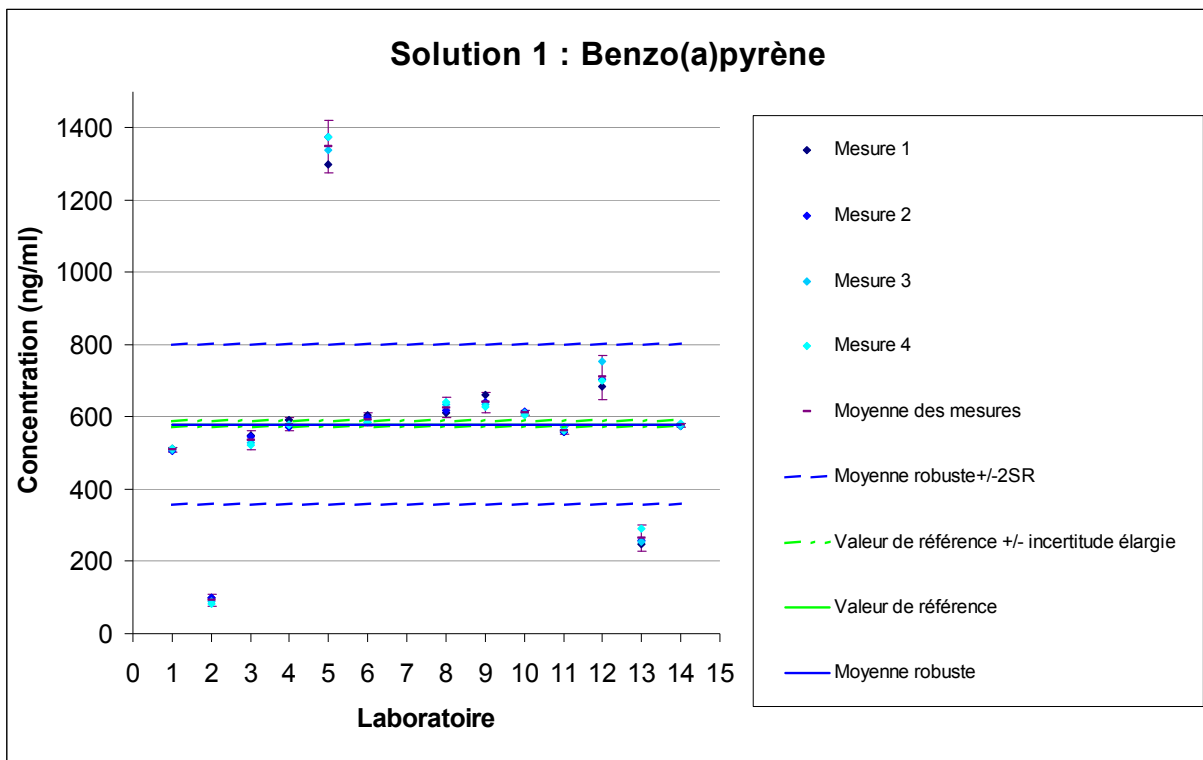
Tableau 11. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le MRC : solution étalon 3

Substances ou Paramètres	Valeurs certifiées en ng/ml	Moyenne robuste x* en ng/ml	Ecart-type robuste de la moyenne s* en ng/ml	CVrèp en %	Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml	Ecart-type robuste w* = Sr (intralaboratoire) en %	Ecart-type de reproductibilité SR %
Benzo_a_anthracène	0,192	1,17	1,06	7,6%	0,76	17,7%	92%
Benzo_a_pyrène	0,262	0,66	0,59	8,5%	0,33	11,1%	89%
Benzo_b_fluoranthène	0,379	0,63		3,5%		3,9%	
Benzo_k_fluoranthène	0,184	0,35	0,04	3,4%	0,04	3,7%	12%
Dibenzo_a,h_anthracène	0,163	0,82	1,00	11,9%	0,62	10,4%	122%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	0,536	1,22	0,91	12,1%	0,57	7,8%	75%
Phénanthrène	1,11	2,29	1,53	23,8%	0,95	6,7%	67%
Benzo_j_fluoranthène	0,175						
B(j)F + B(k)F + B(b)F	0,738	0,72	0,34	4,9%	0,25	6,6%	48%

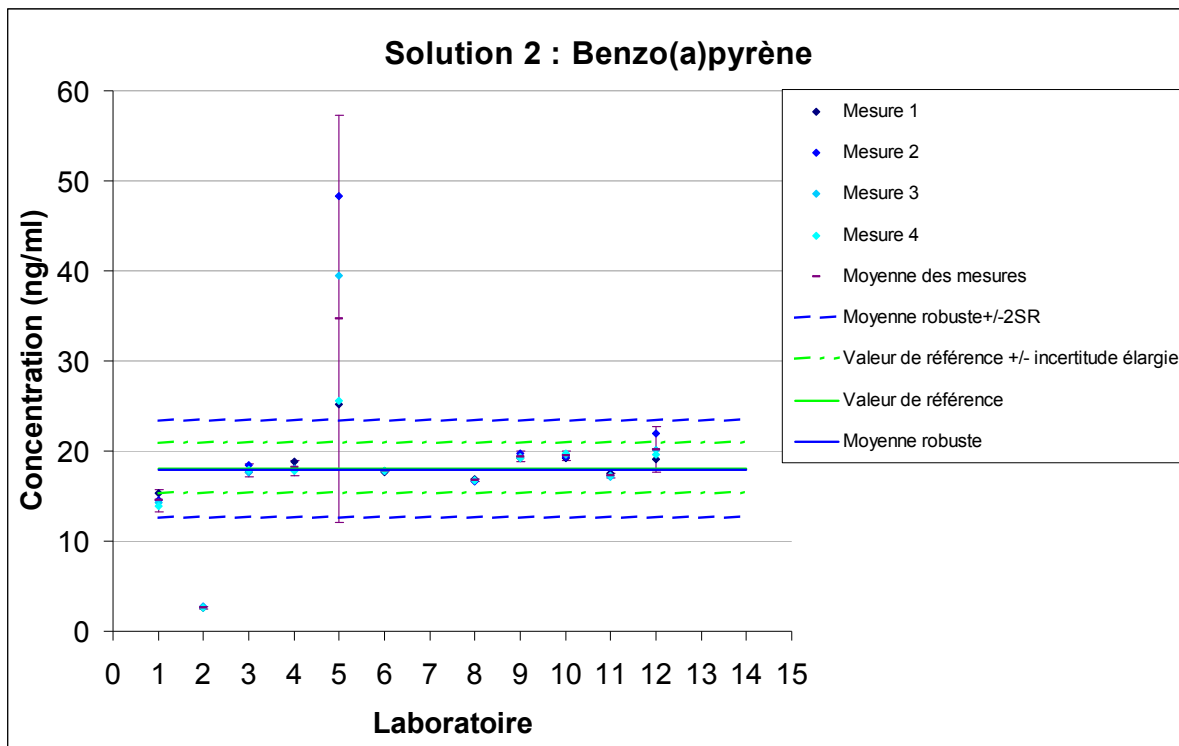
Tableau 12. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le MRC : solution étalon 4

6.1.2.1 COMPARAISON DES RESULTATS DE CHAQUE LABORATOIRE VIS-A-VIS DE LA VALEUR CERTIFIEE ET DE LA MOYENNE ROBUSTE

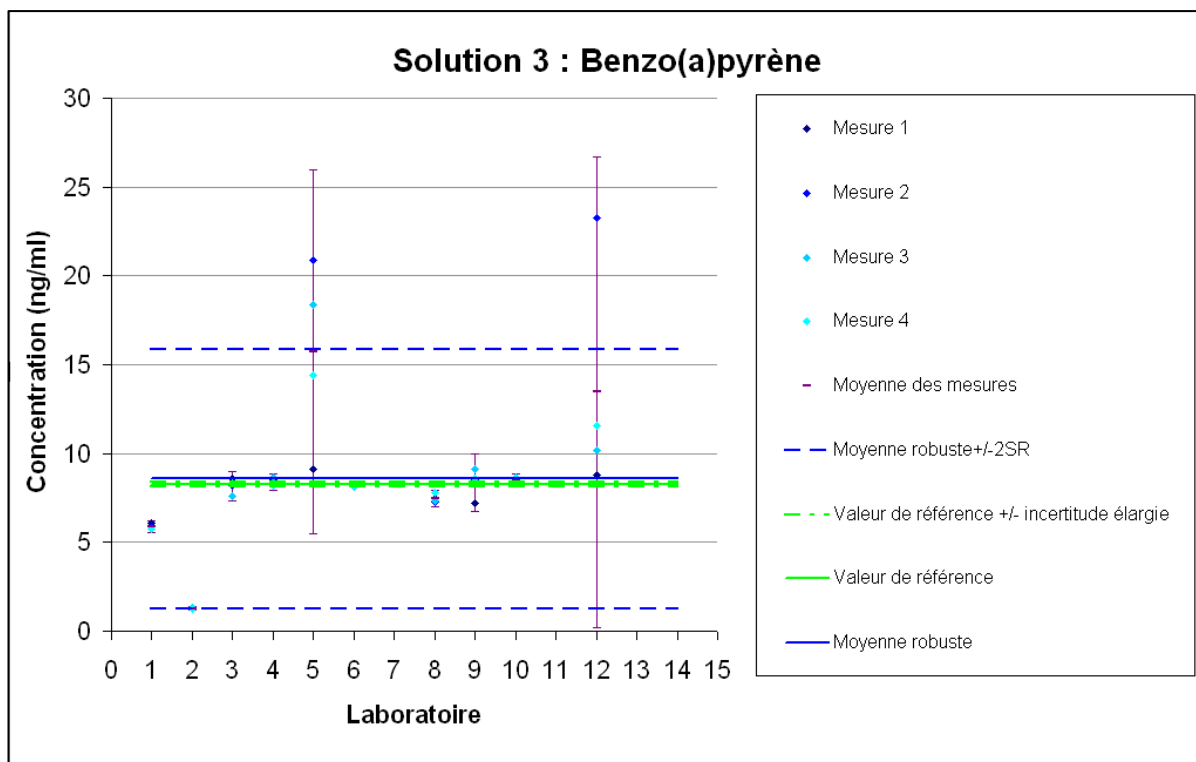
Seuls les résultats obtenus pour le B[a]P pour chaque participant sont présentés ci-dessous, les graphiques restants sont présentés en annexe 6. Les laboratoires ayant rendu des résultats sous la forme « < LD » n'apparaissent pas sur les graphiques.



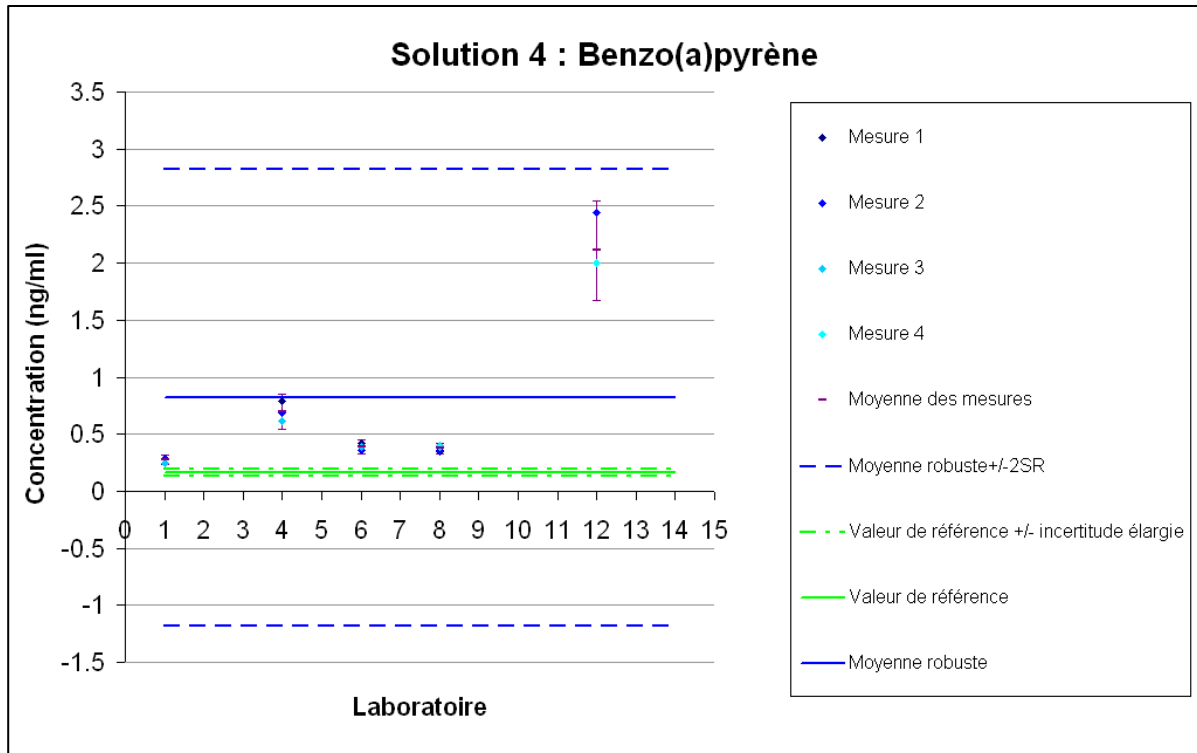
Graphique 1. Résultat de chaque laboratoire avec son écart-type par rapport à la valeur certifiée et à la moyenne robuste avec leurs incertitudes respectives pour la solution étalon 1.



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



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



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

6.1.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES PAR LES Z-SCORES

Le tableau 13 présente les règles de marquage utilisées dans les tableau 14 à 17. 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).

3.56	Laboratoire présentant un $ Z_i \geq 3$
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 13 Règles de marquage des tableaux de Z-scores

N° Labo	Benzo a anthracène				Benzo a pyrène				Benzo b fluoranthène				Benzo k fluoranthène				Dibenzo a,h anthracène			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	426,43	2,07	0,00	0,07	509,64	3,03	0,01	-0,62	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	358,36	11,12	0,03	0,00
10702	47,99	2,13	0,04	-2,68	91,29	8,13	0,09	<u>-4,41</u>	71,86	6,85	0,10	<u>-9,52</u>	54,31	5,09	0,09	<u>-4,79</u>	63,27	6,22	0,10	-2,20
10703	402,00	7,75	0,02	-0,10	536,00	13,04	0,02	-0,38	780,00	20,07	0,03	-0,60	398,50	5,32	0,01	-0,26	332,25	5,25	0,02	-0,20
10704	NA	NA	NA	NA	579,65	8,81	0,02	0,02	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	857,73	139,16	0,16	<u>3,21</u>	1346,76	36,19	0,03	<u>6,97</u>	1989,71	80,65	0,04	<u>14,64</u>	991,11	36,58	0,04	<u>7,54</u>	1187,69	69,72	0,06	<u>6,17</u>
10706	438,40	3,47	0,01	0,16	592,67	9,56	0,02	0,14	834,17	11,84	0,01	0,08	427,29	6,33	0,01	0,12	375,23	2,63	0,01	0,12
10708	391,65	9,22	0,02	-0,18	625,92	14,43	0,02	0,44	775,86	26,08	0,03	-0,65	438,17	13,60	0,03	0,26	368,32	11,58	0,03	0,07
10709	474,88	20,31	0,04	0,43	639,63	14,15	0,02	0,56	876,89	31,80	0,04	<u>0,62</u>	448,70	22,47	0,05	0,40	367,63	37,74	0,10	0,07
10710	452,65	3,44	0,01	0,26	610,16	3,45	0,01	0,29	882,01	4,50	0,01	0,68	446,99	5,40	0,01	0,37	403,67	3,23	0,01	0,33
10711	NA	NA	NA	NA	562,19	5,67	0,01	-0,14	808,06	1,69	0,00	-0,25	434,70	1,76	0,00	0,21	NA	NA	NA	NA
10712	531,33	24,24	0,05	<u>0,84</u>	709,59	30,49	0,04	1,20	NA	NA	NA	NA	469,94	34,67	0,07	0,68	496,24	16,67	0,03	<u>1,02</u>
10713	176,75	16,36	0,09	-1,74	262,93	18,28	0,07	-2,85	NA	NA	NA	NA	165,09	6,92	0,04	<u>-3,34</u>	166,44	2,61	0,02	-1,43
10714	419,46	2,34	0,01	0,02	576,58	2,96	0,01	-0,01	836,61	1,54	0,00	0,11	397,75	2,29	0,01	-0,27	360,75	1,54	0,00	0,01

Tableau 14a. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 1

N° Labo	Indéno 1,2,3 c,d pyrène				Phénanthrène				Benzo j fluoranthène				B(b)F+B(j)F + B(K)F			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	1020,11	20,24	0,02	-0,58	2281,02	19,50	0,01	-0,32	NA	NA	NA	NA	1690,98	32,17	0,02	0,44
10702	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	18,23	2,95	0,16	-1,20	144,40	8,02	0,06	-2,44
10703	1056,25	7,89	0,01	-0,45	2148,00	26,77	0,01	-0,75	279,50	13,23	0,05	-0,42	1458,00	11,40	0,01	0,01
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	2658,83	266,47	0,10	5,55	5979,44	138,10	0,02	11,72	1135,38	103,49	0,09	2,11	4116,20	192,06	0,05	4,96
10706	1151,94	6,10	0,01	-0,09	2422,11	30,83	0,01	0,14	436,73	10,26	0,02	0,04	1698,18	21,17	0,01	0,46
10708	1171,80	39,98	0,03	-0,01	2307,67	52,32	0,02	-0,23	NA	NA	NA	NA	1214,03	39,67	0,03	-0,44
10709	1224,51	60,74	0,05	0,18	2272,06	293,50	0,13	-0,35	NA	NA	NA	NA	1325,58	46,90	0,04	-0,24
10710	1324,53	14,76	0,01	0,56	2348,90	12,26	0,01	-0,10	474,04	6,93	0,01	0,15	1803,04	10,44	0,01	0,65
10711	935,10	4,83	0,01	-0,90	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1242,76	3,38	0,00	-0,39
10712	1511,09	28,54	0,02	1,26	2752,10	182,01	0,07	1,21	NA	NA	NA	NA	1814,06	113,26	0,06	0,67
10713	364,46	18,59	0,05	-3,03	972,94	18,49	0,02	-4,57	NA	NA	NA	NA	432,77	31,05	0,07	-1,90
10714	1181,39	3,33	0,00	0,02	2499,59	3,35	0,00	0,39	397,09	1,91	0,00	-0,08	1631,45	4,24	0,00	0,33

Tableau 14b. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 1

N° Labo	Benzo a anthracène				Benzo a pyrène				Benzo b fluoranthène				Benzo k fluoranthène				Dibenzo a,h anthracène			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	14,19	0,32	0,02	-0,11	14,51	0,63	0,04	-1,29	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	10,02	0,47	0,05	-1,06
10702	3,00	0,00	0,00	NA	2,64	0,06	0,02	-5,75	3,00	0,00	0,00	NA	1,53	0,03	0,02	-8,66	3,00	0,00	0,00	NA
10703	13,10	0,55	0,04	-0,56	17,90	0,36	0,02	-0,01	26,10	1,57	0,06	-0,20	13,75	0,51	0,04	0,30	10,40	0,55	0,05	-0,87
10704	NA	NA	NA	NA	18,15	0,43	0,02	0,08	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	20,67	6,56	0,32	2,57	34,65	11,31	0,33	6,28	58,03	5,98	0,10	12,16	26,35	3,92	0,15	9,53	23,13	5,95	0,26	5,37
10706	13,29	0,19	0,01	-0,48	17,77	0,07	0,00	-0,07	26,17	0,16	0,01	-0,18	13,71	0,03	0,00	0,26	12,24	0,25	0,02	0,03
10708	11,56	0,04	0,00	-1,19	16,74	0,08	0,00	-0,45	23,59	0,26	0,01	-1,18	12,90	0,24	0,02	-0,33	11,33	0,09	0,01	-0,41
10709	13,84	1,26	0,09	-0,25	19,39	0,29	0,01	0,55	27,00	1,78	0,07	0,15	13,04	0,58	0,04	-0,22	40,00	0,00	0,00	NA
10710	14,47	0,23	0,02	0,01	19,50	0,24	0,01	0,59	28,27	0,31	0,01	0,64	14,30	0,32	0,02	0,70	12,72	0,20	0,02	0,27
10711	NA	NA	NA	NA	17,31	0,15	0,01	-0,24	24,74	0,12	0,00	-0,73	13,66	0,17	0,01	0,23	NA	NA	NA	NA
10712	17,06	1,31	0,08	1,08	20,19	1,29	0,06	0,84	NA	NA	NA	NA	12,08	1,69	0,14	-0,93	13,28	2,88	0,22	0,54
10713	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA
10714	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tableau 15a. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 2

N° Labo	Indéno 1,2,3 c,d pyrène				Phénanthrène				Benzo j fluoranthène				B(b)F+B(j)F + B(K)F			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	31,48	2,12	0,07	-0,43	90,80	1,21	0,01	1,01	NA	NA	NA	NA	54,40	2,42	0,04	0,50
10702	5,87	0,22	0,04	<u>-3,49</u>	NA	NA	NA	NA	3,00	0,00	0,00	NA	4,53	0,03	0,01	<u>-3,39</u>
10703	31,53	1,57	0,05	-0,43	80,90	0,34	0,00	0,38	8,85	0,90	0,10	-0,79	48,70	2,87	0,06	0,08
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	81,18	7,37	0,09	<u>5,50</u>	53,97	13,86	0,26	-1,34	28,91	3,52	0,12	<u>1,26</u>	113,28	10,45	0,09	<u>4,83</u>
10706	38,56	0,61	0,02	0,41	65,25	0,52	0,01	-0,62	13,82	0,36	0,03	-0,28	53,69	0,53	0,01	0,45
10708	35,59	0,18	0,01	0,06	66,52	0,53	0,01	-0,54	NA	NA	NA	NA	36,48	0,12	0,00	-0,82
10709	35,10	3,36	0,10	0,00	70,84	11,28	0,16	-0,26	NA	NA	NA	NA	40,04	1,31	0,03	-0,56
10710	42,00	0,35	0,01	0,82	75,46	1,59	0,02	0,03	14,80	1,75	0,12	-0,18	57,37	1,88	0,03	0,72
10711	26,83	1,28	0,05	-0,99	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	38,39	0,29	0,01	-0,68
10712	39,72	4,27	0,11	<u>0,55</u>	95,73	4,38	0,05	1,32	NA	NA	NA	NA	51,72	2,62	0,05	0,30
10713	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA	40,00	0,00	0,00	NA
10714	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tableau 15b. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 2

N° Labo	Benzo a anthracène				Benzo a pyrène				Benzo b fluoranthène				Benzo k fluoranthène				Dibenzo a,h anthracène			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	6,83	0,12	0,02	0,44	5,88	0,15	0,03	-0,74	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	3,94	0,28	0,07	-0,92
10702	3,00	0,00	0,00	NA	1,29	0,05	0,04	-2,01	3,00	0,00	0,00	NA	0,73	0,04	0,06	-2,18	3,00	0,00	0,00	NA
10703	6,00	0,08	0,01	-0,11	8,18	0,42	0,05	-0,11	11,00	0,61	0,06	-0,64	6,03	0,46	0,08	-0,28	5,18	0,13	0,02	-0,47
10704	NA	NA	NA	NA	8,40	0,22	0,03	-0,04	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	4,23	1,11	0,26	-1,29	15,72	5,13	0,33	1,98	21,57	1,84	0,09	3,63	9,16	2,48	0,27	0,84	9,12	3,46	0,38	0,97
10706	6,16	0,04	0,01	-0,01	8,18	0,04	0,01	-0,10	12,14	0,24	0,02	-0,18	6,31	0,04	0,01	-0,18	5,46	0,08	0,02	-0,36
10708	5,09	0,19	0,04	-0,71	7,47	0,23	0,03	-0,30	11,01	0,43	0,04	-0,64	5,97	0,22	0,04	-0,30	5,30	0,22	0,04	-0,43
10709	8,00	0,00	0,00	NA	8,36	0,82	0,10	-0,05	20,00	0,00	0,00	NA	7,04	1,13	0,16	0,09	40,00	0,00	0,00	NA
10710	6,44	0,17	0,03	0,18	8,56	0,14	0,02	0,00	12,52	0,32	0,03	-0,03	6,33	0,28	0,04	-0,17	5,66	0,06	0,01	-0,29
10711	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10712	11,70	7,36	0,63	3,68	13,46	6,63	0,49	1,35	NA	NA	NA	NA	12,54	5,77	0,46	2,06	13,04	7,59	0,58	2,41
10713	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA
10714	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tableau 16a. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 3

N° Labo	Indéno 1,2,3 c,d pyrène				Phénanthrène				Benzo j fluoranthène				B(b)F+B(j)F + B(K)F			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	12,83	0,21	0,02	-0,66	41,15	0,11	0,00	0,65	NA	NA	NA	NA	21,45	1,52	0,07	0,00
10702	3,06	0,06	0,02	-2,21	NA	NA	NA	NA	3,00	0,00	0,00	NA	3,73	0,04	0,01	-1,38
10703	14,90	0,57	0,04	-0,33	35,28	1,86	0,05	0,07	10,00	0,00	0,00	NA	17,03	1,07	0,06	-0,30
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	25,25	4,40	0,17	1,32	13,39	1,68	0,13	-2,10	12,55	2,65	0,21	<u>1,01</u>	42,52	7,68	0,18	1,39
10706	17,63	0,09	0,01	0,11	28,19	0,31	0,01	-0,63	6,82	0,13	0,02	-0,38	25,27	0,34	0,01	0,25
10708	16,31	0,62	0,04	-0,10	32,17	1,16	0,04	-0,24	NA	NA	NA	NA	16,98	0,60	0,04	-0,30
10709	20,00	0,00	0,00	NA	37,02	3,49	0,09	0,24	NA	NA	NA	NA	27,04	1,13	0,04	-0,96
10710	18,52	0,22	0,01	0,25	33,84	0,50	0,01	-0,08	5,79	1,07	0,18	-0,63	24,64	1,50	0,06	0,21
10711	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10712	22,71	8,47	0,37	0,91	52,41	9,26	0,18	1,76	NA	NA	NA	NA	37,92	11,50	0,30	1,09
10713	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA	40,00	0,00	0,00	NA
10714	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tableau 16b. Résultats et Z-Scores pour l'étalon 3

N° Labo	Benzo a anthracène				Benzo a pyrène				Benzo b fluoranthène				Benzo k fluoranthène				Dibenzo a,h anthracène			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	1,04	0,04	0,04	-0,13	0,28	0,02	0,07	-0,65	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,25	0,05	0,20	-0,57
10702	3,00	0,00	0,00	NA	3,00	0,00	0,00	NA	3,00	0,00	0,00	NA	3,00	0,00	0,00	NA	3,00	0,00	0,00	NA
10703	5,00	0,00	0,00	NA	10,00	0,00	0,00	NA	10,00	0,00	0,00	NA	10,00	0,00	0,00	NA	10,00	0,00	0,00	NA
10704	NA	NA	NA	NA	0,71	0,08	0,11	<u>0,08</u>	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	5,00	0,00	0,00	NA	5,00	0,00	0,00	NA	5,00	0,00	0,00	NA	5,00	0,00	0,00	NA	5,00	0,00	0,00	NA
10706	1,00	0,00	0,00	NA	0,40	0,03	0,08	-0,44	2,00	0,00	0,00	NA	0,38	0,01	0,03	0,62	0,42	0,03	0,07	-0,40
10708	0,31	0,01	0,04	-0,81	0,38	0,02	0,06	-0,49	0,63	0,02	0,04	#DIV/0!	0,33	0,01	0,04	-0,62	0,47	0,04	0,08	-0,35
10709	8,00	0,00	0,00	NA	4,00	0,00	0,00	NA	20,00	0,00	0,00	NA	4,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA
10710	0,25	0,00	0,00	NA	0,25	0,00	0,00	NA	0,25	0,00	0,00	NA	0,13	0,00	0,00	NA	0,13	0,00	0,00	NA
10711	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10712	2,16	0,33	0,15	0,94	2,11	0,22	0,10	2,47	NA	NA	NA	NA	2,00	0,00	0,00	NA	2,14	0,27	0,13	1,32
10713	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA
10714	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tableau 17a Résultats et Z-Scores pour l'étalon 4

N° Labo	Indéno 1,2,3 c,d pyrène				Phénanthrène				Benzo j fluoranthène				B(b)F+B(j)F + B(K)F			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	0,64	0,03	0,05	-0,64	2,02	0,04	0,02	-0,18	NA	NA	NA	NA	0,82	0,07	0,08	0,30
10702	3,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA	3,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA
10703	10,00	0,00	0,00	NA	5,00	0,00	0,00	NA	10,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	5,00	0,00	0,00	NA	5,00	0,00	0,00	NA	5,00	0,00	0,00	NA	15,00	0,00	0,00	NA
10706	1,07	0,02	0,02	-0,17	1,62	0,11	0,07	-0,44	2,00	0,00	0,00	NA	0,38	0,01	0,03	-0,99
10708	0,78	0,07	0,09	-0,49	1,27	0,04	0,03	-0,67	NA	NA	NA	NA	0,96	0,03	0,04	0,69
10709	20,00	0,00	0,00	NA	10,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10710	0,25	0,00	0,00	NA	3,75	0,00	0,00	NA	0,50	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA
10711	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10712	2,40	0,79	0,33	1,29	4,25	3,53	0,83	1,29	NA	NA	NA	NA	2,00	0,00	0,00	NA
10713	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA	40,00	0,00	0,00	NA
10714	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tableau 17b Résultats et Z-Scores pour l'étalon 4

6.2 RESULTATS OBTENUS POUR LES EXTRAITS

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

Les tableaux 18 à 20 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 ($CV_{rép}$).

Substances ou Paramètres	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	CVR en %	CV_{rép} en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	17,24	9,86	57,2%	7,1%	9
Benzo_a_pyrrène	7,72	11,39	147,4%	3,6%	10
Benzo_b_fluoranthène	27,72	15,34	55,3%	5,3%	6
Benzo_k_fluoranthène	14,19	11,40	80,4%	3,6%	8
Dibenzo_a,h_anthracène	11,89	16,15	135,8%	4,9%	9
Indéno_1,2,3_c,d_pyrrène	22,80	10,03	44,0%	4,5%	9
Phénanthrène	17,66	10,97	62,1%	5,4%	9
Benzo_j_fluoranthène	13,49	8,73	64,7%	11,5%	4
B(j)F + B(k)F + B(b)F	45,08	23,72	52,6%	4,6%	9

Tableau 18. Résultats bruts obtenus pour l'extrait 1

Substances ou Paramètres	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	CVR en %	CV_{rép} en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	366,75	177,15	48,3%	4,3%	10
Benzo_a_pyrrène	412,37	354,75	86,0%	1,6%	12
Benzo_b_fluoranthène	672,75	564,05	83,8%	2,4%	8
Benzo_k_fluoranthène	275,09	190,51	69,3%	4,5%	10
Dibenzo_a,h_anthracène	172,50	97,87	56,7%	7,6%	10
Indéno_1,2,3_c,d_pyrrène	750,24	819,95	109,3%	3,7%	11
Phénanthrène	1075,99	1094,91	101,8%	2,2%	10
Benzo_j_fluoranthène	280,64	189,59	67,6%	8,6%	5
B(j)F + B(k)F + B(b)F	1044,74	822,58	78,7%	2,8%	11

Tableau 19. Résultats bruts obtenus pour l'extrait 2

Substances ou Paramètres	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	428,42	174,21	40,7%	4,1%	11
Benzo_a_pyrène	509,00	185,34	36,4%	3,0%	13
Benzo_b_fluoranthène	725,92	330,44	45,5%	3,4%	9
Benzo_k_fluoranthène	343,41	145,75	42,4%	2,1%	11
Dibenzo_a,h_anthracène	231,68	92,89	40,1%	3,9%	11
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	886,80	272,84	30,8%	2,9%	11
Phénanthrène	1298,64	322,17	24,8%	2,2%	10
Benzo_j_fluoranthène	426,02	381,24	89,5%	5,7%	6
B(j)F + B(k)F + B(b)F	1313,08	723,72	55,1%	2,1%	12

Tableau 20 Résultats bruts obtenus pour l'extrait 3

6.2.2 MOYENNES GENERALES ET ECARTS-TYPES DE L'ESSAI

Les tableaux 21 à 23 présentent les **valeurs calculées**, pour chaque substance et chaque extrait étudié, après traitement statistique des données brutes des laboratoires 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.

Les courbes de répartitions statistiques sont présentées dans les annexes 10 à 12.

Substances ou Paramètres	Moyenne robuste x^* en ng/ml	Ecart-type robuste de la moyenne s^* en ng/ml	CVrép en %	Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml	Ecart-type robuste $w^* = S_r$ (intralaboratoire) en %	Ecart-type de reproductibilité S_R %
Benzo_a_anthracène	14,40	6,00	7,9%	2,65	9,0%	42%
Benzo_a_pyrène	4,03	1,34	5,2%	0,63	5,2%	34%
Benzo_b_fluoranthène	22,74	4,10	5,3%	2,09	6,8%	19%
Benzo_k_fluoranthène	9,03	1,52	4,1%	0,72	5,7%	18%
Dibenzo_a,h_anthracène	2,41	1,30	8,8%	0,72	9,2%	55%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	18,54	4,08	5,8%	1,93	6,9%	23%
Phénanthrène	14,83	4,09	6,9%	1,93	11,8%	29%
Benzo_j_fluoranthène	13,49	9,90	11,5%	6,19	8,9%	74%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	38,95	9,02	5,2%	3,99	6,1%	24%

Tableau 21. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour l'extrait 1

Substances ou Paramètres	Moyenne robuste x^* en ng/ml	Ecart-type robuste de la moyenne s^* en ng/ml	CV\bar{r} en %	Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml	Ecart-type robuste $w^* = S_r$ (intralaboratoire) en %	Ecart-type de reproductibilité SR %
Benzo_a_anthracène	334,74	109,96	4,3%	43,46	3,8%	33%
Benzo_a_pyrene	319,51	34,85	1,6%	12,58	1,6%	11%
Benzo_b_fluoranthène	491,53	80,99	2,4%	35,79	2,4%	17%
Benzo_k_fluoranthène	220,90	33,52	4,5%	13,25	3,0%	15%
Dibenzo_a,h_anthracène	153,72	56,71	7,6%	22,42	6,3%	37%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrene	521,96	117,30	3,7%	44,21	4,5%	23%
Phénanthrène	774,15	241,09	2,2%	95,30	3,8%	31%
Benzo_j_fluoranthène	250,83	141,85	8,6%	79,30	4,8%	57%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	829,28	192,81	2,8%	72,67	2,4%	23%

Tableau 22. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour l'extrait 2

Substances ou Paramètres	Moyenne robuste x^* en ng/ml	Ecart-type robuste de la moyenne s^* en ng/ml	CV\bar{r} en %	Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml	Ecart-type robuste $w^* = S_r$ (intralaboratoire) en %	Ecart-type de reproductibilité SR %
Benzo_a_anthracène	439,72	159,94	4,1%	60,28	3,2%	36%
Benzo_a_pyrene	512,74	104,24	3,0%	36,14	2,4%	20%
Benzo_b_fluoranthène	730,12	135,83	3,4%	56,60	2,1%	19%
Benzo_k_fluoranthène	341,92	85,07	2,1%	32,06	1,9%	25%
Dibenzo_a,h_anthracène	238,36	89,09	3,9%	33,58	3,6%	38%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrene	861,12	227,17	2,9%	85,62	3,5%	27%
Phénanthrène	1265,51	281,70	2,2%	111,35	3,3%	22%
Benzo_j_fluoranthène	367,67	287,90	5,7%	146,92	4,4%	78%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	1244,53	447,99	2,1%	161,65	1,7%	36%

Tableau 23 Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour l'extrait 3

6.2.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES PAR LES Z-SCORES

Les tableaux 24 à 26 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 13.

N° Labo	Benzo_a anthracène				Benzo_a pyrène				Benzo_b fluoranthène				Benzo_k fluoranthène				Dibenzo_a,h anthracène			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	11,34	1,26	0,11	-0,51	2,57	0,21	0,08	-1,09	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	3,06	0,16	0,05	0,50
10702	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10703	8,53	0,17	0,02	-0,98	6,10	0,22	0,04	1,55	18,13	1,18	0,07	-1,13	7,78	0,45	0,06	<u>-0,82</u>	10,00	0,00	0,00	NA
10704	NA	NA	NA	NA	4,51	0,19	0,04	0,36	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	18,48	4,71	0,25	0,68	5,00	0,00	0,00	NA	58,77	5,65	0,10	<u>8,79</u>	21,62	1,83	0,08	<u>8,29</u>	5,00	0,00	0,00	NA
10706	12,35	0,22	0,02	-0,34	4,15	0,02	0,01	0,09	23,42	1,00	0,04	0,16	10,12	0,08	0,01	0,72	3,37	0,21	0,06	0,74
10708	22,69	0,36	0,02	1,38	4,32	0,06	0,01	0,22	20,36	0,47	0,02	-0,58	8,37	0,16	0,02	-0,44	1,19	0,02	0,02	-0,94
10709	11,56	1,47	0,13	-0,47	4,00	0,00	0,00	NA	22,96	1,65	0,07	0,05	7,64	0,24	0,03	-0,92	40,00	0,00	0,00	NA
10710	9,96	0,08	0,01	-0,74	3,94	0,08	0,02	-0,07	22,71	0,36	0,02	-0,01	8,52	0,09	0,01	-0,33	1,13	0,05	0,04	-0,99
10711	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10712	20,28	1,63	0,08	0,98	2,66	0,43	0,16	-1,02	NA	NA	NA	NA	9,47	0,73	0,08	0,29	3,28	0,87	0,26	0,68
10713	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA
10714	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tableau 24a. Résultats et Z-Scores pour l'extrait 1

N° Labo	Indéno 1,2,3 c,d pyrène				Phénanthrène				Benzo_j fluoranthène				B(b)F+B(j)F + B(K)F			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	14,74	0,18	0,01	-0,93	17,00	0,18	0,01	0,53	NA	NA	NA	NA	40,37	3,16	0,08	0,16
10702	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10703	15,20	0,34	0,02	-0,82	9,65	0,17	0,02	-1,27	7,13	0,66	0,09	-0,64	33,03	2,17	0,07	-0,66
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	40,10	6,81	0,17	5,28	5,00	0,00	0,00	NA	26,23	7,38	0,28	1,29	106,62	13,32	0,12	7,50
10706	21,19	0,28	0,01	0,65	13,96	0,30	0,02	-0,21	11,97	0,62	0,05	-0,15	45,50	1,28	0,03	0,73
10708	16,25	0,51	0,03	-0,56	12,95	1,56	0,12	-0,46	NA	NA	NA	NA	28,72	0,63	0,02	-1,13
10709	20,00	0,00	0,00	NA	16,15	2,62	0,16	0,32	NA	NA	NA	NA	30,60	1,45	0,05	-0,93
10710	17,83	1,06	0,06	-0,17	13,14	0,03	0,00	-0,41	8,65	0,29	0,03	-0,49	39,88	0,17	0,00	0,10
10711	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10712	19,92	1,88	0,09	0,34	31,06	4,54	0,15	3,97	NA	NA	NA	NA	41,05	1,87	0,05	0,23
10713	40,00	0,00	0,00	NA	40,00	0,00	0,00	NA	NA	NA	NA	NA	40,00	0,00	0,00	NA
10714	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tableau 24b. Résultats et Z-Scores pour l'extrait 1

N° Labo	Benzo a anthracène				Benzo a pyrène				Benzo b fluoranthène				Benzo k fluoranthène				Dibenzo a,h anthracène			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	287,71	7,39	0,03	-0,43	282,05	1,38	0,00	-1,08	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	158,79	5,93	0,04	0,09
10702	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10703	236,50	3,32	0,01	-0,89	304,00	7,30	0,02	-0,45	395,75	13,57	0,03	-1,18	188,25	2,87	0,02	-0,97	121,50	3,87	0,03	-0,57
10704	NA	NA	NA	NA	324,89	0,64	0,00	0,15	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	819,78	157,92	0,19	4,41	1533,18	50,70	0,03	34,83	2062,79	156,25	0,08	19,40	813,09	221,97	0,27	17,67	426,58	157,76	0,37	4,81
10706	339,18	5,11	0,02	0,04	341,74	1,77	0,01	0,64	528,52	7,09	0,01	0,46	246,29	2,43	0,01	0,76	162,66	2,42	0,01	0,16
10708	409,19	7,95	0,02	0,68	356,30	5,52	0,02	<u>1,06</u>	448,97	8,08	0,02	-0,53	224,55	2,99	0,01	0,11	140,82	2,27	0,02	-0,23
10709	314,57	9,82	0,03	-0,18	339,32	3,29	0,01	0,57	486,48	11,63	0,02	-0,06	221,77	2,17	0,01	0,03	218,21	26,99	0,12	1,14
10710	297,52	3,33	0,01	-0,34	326,29	3,03	0,01	0,19	484,27	9,06	0,02	-0,09	219,21	2,05	0,01	-0,05	125,58	2,06	0,02	-0,50
10711	NA	NA	NA	NA	323,50	1,73	0,01	0,11	552,75	4,72	0,01	0,76	224,50	1,00	0,00	0,11	NA	NA	NA	NA
10712	476,70	25,50	0,05	1,29	304,30	2,27	0,01	-0,44	NA	NA	NA	NA	244,42	14,74	0,06	0,70	187,35	13,53	0,07	0,59
10713	217,91	13,95	0,06	-1,06	220,16	15,33	0,07	-2,85	NA	NA	NA	NA	198,23	9,85	0,05	-0,68	81,66	4,79	0,06	-1,27
10714	268,47	0,18	0,00	-0,60	292,73	0,57	0,00	-0,77	422,49	0,39	0,00	-0,85	170,61	1,05	0,01	-1,50	101,87	1,84	0,02	-0,91

Tableau 25a. Résultats et Z-Scores pour l'extrait 2

N° Labo	Indéno 1,2,3 c,d pyrène				Phénanthrène				Benzo j fluoranthène				B(b)F+B(j)F + B(K)F			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	465,06	5,09	0,01	-0,49	707,69	1,99	0,00	-0,28	NA	NA	NA	NA	783,64	9,27	0,01	-0,24
10702	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10703	455,25	9,14	0,02	-0,57	455,00	9,76	0,02	-1,32	150,50	7,42	0,05	-0,71	734,50	23,44	0,03	-0,49
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	3209,04	194,78	0,06	22,91	4154,16	102,92	0,02	14,02	612,64	178,35	0,29	2,55	3488,52	484,56	0,14	13,79
10706	599,68	9,40	0,02	0,66	729,62	5,27	0,01	-0,18	243,91	3,88	0,02	-0,05	1018,72	10,45	0,01	0,98
10708	503,33	12,21	0,02	-0,16	696,61	27,45	0,04	-0,32	NA	NA	NA	NA	673,52	10,58	0,02	-0,81
10709	522,62	25,24	0,05	0,01	673,67	8,43	0,01	-0,42	NA	NA	NA	NA	708,25	13,09	0,02	-0,63
10710	523,18	17,83	0,03	0,01	678,42	3,65	0,01	-0,40	169,49	11,93	0,07	-0,57	872,96	18,87	0,02	0,23
10711	450,50	7,14	0,02	-0,61	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	777,25	4,79	0,01	-0,27
10712	697,28	26,69	0,04	1,49	1001,04	39,58	0,04	0,94	NA	NA	NA	NA	1046,18	31,05	0,03	<u>1,12</u>
10713	377,72	49,60	0,13	-1,23	1037,21	62,67	0,06	1,09	NA	NA	NA	NA	568,84	11,73	0,02	-1,35
10714	449,03	3,26	0,01	-0,62	626,48	2,57	0,00	-0,61	226,64	1,03	0,00	-0,17	819,74	1,59	0,00	-0,05

Tableau 25b. Résultats et Z-Scores pour l'extrait 2

N° Labo	Benzo a anthracène				Benzo a pyrène				Benzo b fluoranthène				Benzo k fluoranthène				Dibenzo a,h anthracène			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	419,67	17,89	0,04	-0,13	452,85	2,40	0,01	-0,57	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	263,98	8,95	0,03	0,29
10702	50,95	3,09	0,06	-2,43	81,49	4,61	0,06	-4,14	62,65	7,32	0,12	-4,91	43,00	3,45	0,08	-3,51	31,21	2,73	0,09	-2,33
10703	356,00	5,48	0,02	-0,52	474,75	7,80	0,02	-0,36	627,00	9,83	0,02	-0,76	301,00	7,35	0,02	-0,48	212,75	2,87	0,01	-0,29
10704	NA	NA	NA	NA	509,51	2,86	0,01	-0,03	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	704,19	136,59	0,19	1,65	919,82	97,75	0,11	3,91	1359,74	129,28	0,10	4,64	657,20	17,82	0,03	3,71	276,84	4,95	0,02	0,43
10706	495,14	0,16	0,00	0,35	573,94	2,54	0,00	0,59	831,11	3,87	0,00	0,74	406,55	1,00	0,00	0,76	290,98	6,18	0,02	0,59
10708	541,78	7,58	0,01	0,64	563,45	14,38	0,03	0,49	670,58	14,85	0,02	-0,44	347,66	9,49	0,03	0,07	238,89	6,05	0,03	0,01
10709	453,04	20,92	0,05	0,08	554,29	17,71	0,03	0,40	737,46	25,41	0,03	0,05	356,78	8,35	0,02	0,17	359,68	29,58	0,08	1,36
10710	446,09	2,03	0,00	0,04	558,57	2,96	0,01	0,44	782,93	8,19	0,01	0,39	375,79	3,42	0,01	0,40	228,33	4,43	0,02	-0,11
10711	NA	NA	NA	NA	479,75	3,10	0,01	-0,32	778,50	4,65	0,01	0,36	328,75	2,22	0,01	-0,15	NA	NA	NA	NA
10712	595,77	19,25	0,03	0,98	620,07	12,19	0,02	1,03	NA	NA	NA	NA	411,33	1,91	0,00	0,82	328,55	18,74	0,06	1,01
10713	247,46	8,46	0,03	-1,20	332,00	32,75	0,10	-1,73	NA	NA	NA	NA	239,79	4,37	0,02	-1,20	122,38	6,91	0,06	-1,30
10714	402,55	1,12	0,00	-0,23	496,57	0,96	0,00	-0,16	683,28	1,77	0,00	-0,34	309,66	1,23	0,00	-0,38	194,86	2,16	0,01	-0,49

Tableau 26a Résultats et Z-Scores pour l'extrait 3

N° Labo	Indéno 1,2,3 c,d pyrène				Phénanthrène				Benzo j fluoranthène				B(b)F+B(j)F + B(K)F			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	737,41	9,44	0,01	-0,54	1254,86	5,90	0,00	-0,04	NA	NA	NA	NA	1187,30	10,80	0,01	-0,13
10702	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	22,80	1,83	0,08	-1,20	128,45	9,35	0,07	-2,49
10703	749,00	10,39	0,01	-0,49	972,75	35,51	0,04	-1,04	246,00	6,27	0,03	-0,42	1174,00	22,11	0,02	-0,16
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	1523,25	87,13	0,06	2,91	2019,36	73,99	0,04	2,68	1149,57	183,00	0,16	2,72	3183,26	98,71	0,03	4,33
10706	996,58	6,30	0,01	0,60	1397,60	8,61	0,01	0,47	406,99	1,95	0,00	0,14	1644,64	4,60	0,00	0,89
10708	815,84	18,54	0,02	-0,20	1150,50	64,48	0,06	-0,41	NA	NA	NA	NA	1018,24	23,15	0,02	-0,51
10709	884,91	33,35	0,04	0,10	1263,29	17,01	0,01	-0,01	NA	NA	NA	NA	1094,24	23,97	0,02	-0,34
10710	913,67	36,28	0,04	0,23	1234,01	4,61	0,00	-0,11	349,95	23,43	0,07	-0,06	1508,67	16,25	0,01	0,59
10711	695,25	5,06	0,01	-0,73	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1107,25	6,85	0,01	-0,31
10712	1155,23	24,50	0,02	1,29	1594,56	56,74	0,04	1,17	NA	NA	NA	NA	1645,36	23,48	0,01	0,89
10713	481,40	46,88	0,10	-1,67	879,51	22,15	0,03	-1,37	NA	NA	NA	NA	691,82	23,70	0,03	-1,23
10714	802,24	1,42	0,00	-0,26	1219,97	3,24	0,00	-0,16	380,79	1,29	0,00	0,05	1373,73	3,10	0,00	0,29

Tableau 26b Résultats et Z-Scores pour l'extrait 3

6.3 RESULTATS DES FILTRES

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

Les tableaux 27 à 30 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>CVrép en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
Benzo_a_anthracène	165,99	52,73	31,8%	4,2%	11
Benzo_a_pyrène	134,39	51,88	38,6%	3,9%	12
Benzo_b_fluoranthène	311,53	55,62	17,9%	2,6%	9
Benzo_k_fluoranthène	121,20	17,51	14,5%	2,1%	11
Dibenzo_a,h_anthracène	48,51	47,42	97,7%	4,3%	11
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	221,38	55,69	25,2%	3,1%	12
Phénanthrène	328,62	119,80	36,5%	3,5%	10
Benzo_j_fluoranthène	123,45	48,87	39,6%	6,0%	6
B(j)F + B(k)F + B(b)F	487,57	122,78	25,2%	3,5%	12

Tableau 27. Résultats bruts obtenus pour le filtre 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	163,84	48,95	29,9%	4,3%	11
Benzo_a_pyrène	107,44	15,05	14,0%	2,3%	13
Benzo_b_fluoranthène	137,57	14,17	10,3%	2,5%	9
Benzo_k_fluoranthène	62,07	9,64	15,5%	3,2%	11
Dibenzo_a,h_anthracène	24,35	19,75	81,1%	4,2%	11
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	113,03	18,06	16,0%	5,6%	11
Phénanthrène	107,97	64,32	59,6%	3,2%	10
Benzo_j_fluoranthène	77,52	10,72	13,8%	6,1%	6
B(j)F + B(k)F + B(b)F	247,95	52,01	21,0%	3,6%	12

Tableau 28. Résultats bruts obtenus pour le filtre 2

Substances ou Paramètres	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	148,29	28,37	19,1%	3,7%	11
Benzo_a_pyrène	115,26	14,58	12,6%	2,6%	13
Benzo_b_fluoranthène	156,74	28,36	18,1%	3,6%	9
Benzo_k_fluoranthène	71,09	9,86	13,9%	4,2%	11
Dibenzo_a,h_anthracène	26,34	26,79	101,7%	5,1%	11
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	124,83	24,84	19,9%	2,9%	11
Phénanthrène	53,26	58,21	109,3%	2,8%	10
Benzo_j_fluoranthène	88,20	14,71	16,7%	7,5%	6
B(j)F + B(k)F + B(b)F	287,49	39,60	13,8%	3,7%	12

Tableau 29. Résultats bruts obtenus pour le filtre 3

Substances ou Paramètres	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos avec mesures
Benzo_a_anthracène	138,14	30,43	22,0%	3,7%	11
Benzo_a_pyrène	116,66	11,98	10,3%	1,8%	13
Benzo_b_fluoranthène	128,48	21,69	16,9%	3,4%	9
Benzo_k_fluoranthène	58,36	6,17	10,6%	3,7%	11
Dibenzo_a,h_anthracène	23,53	18,60	79,1%	5,3%	11
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	108,25	15,08	13,9%	6,1%	12
Phénanthrène	39,72	46,22	116,4%	4,6%	10
Benzo_j_fluoranthène	72,06	9,08	12,6%	4,2%	6
B(j)F + B(k)F + B(b)F	233,84	39,62	16,9%	3,4%	12

Tableau 30. Résultats bruts obtenus pour le filtre 4

6.3.2 MOYENNES GENERALES ET ECARTS-TYPES DE L'ESSAI

Les tableaux 31 à 34 présentent les **valeurs calculées**, pour chaque substance et chaque filtre étudié, après traitement statistique des données brutes des laboratoires 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.

Les courbes de répartitions statistiques sont présentées dans les annexes 13 à 16.

Substances ou Paramètres	Moyenne robuste x^* en ng/ml	Ecart-type robuste de la moyenne s^* en ng/ml	CV\bar{r}ép en %	Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml	Ecart-type robuste $w^* = S_r$ (intralaboratoire) en %	Ecart-type de reproductibilité SR %
Benzo_a_anthracène	165,43	25,81	4,2%	9,73	4,0%	16%
Benzo_a_pyrène	134,05	38,34	3,9%	13,83	3,6%	29%
Benzo_b_fluoranthène	318,42	45,49	2,6%	18,95	3,3%	15%
Benzo_k_fluoranthène	122,15	17,60	2,1%	6,63	2,8%	15%
Dibenzo_a,h_anthracène	44,08	33,78	4,7%	13,35	7,9%	77%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	225,87	51,90	3,1%	18,73	3,1%	23%
Phénanthrène	337,42	114,64	3,5%	45,31	2,5%	34%
Benzo_j_fluoranthène	131,02	36,67	6,0%	18,71	4,1%	28%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	487,57	139,23	3,5%	50,24	4,1%	29%

Tableau 31. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le filtre 1

Substances ou Paramètres	Moyenne robuste x^* en ng/ml	Ecart-type robuste de la moyenne s^* en ng/ml	CV\bar{r}ép en %	Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml	Ecart-type robuste $w^* = S_r$ (intralaboratoire) en %	Ecart-type de reproductibilité SR %
Benzo_a_anthracène	154,07	25,76	4,3%	9,71	3,8%	17%
Benzo_a_pyrène	108,40	14,25	2,3%	4,94	1,5%	13%
Benzo_b_fluoranthène	136,58	13,73	2,5%	5,72	2,1%	10%
Benzo_k_fluoranthène	62,15	10,76	3,2%	4,06	3,3%	18%
Dibenzo_a,h_anthracène	26,50	17,00	5,2%	7,08	7,6%	64%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	112,90	17,08	5,6%	6,44	5,9%	16%
Phénanthrène	117,01	58,44	3,5%	24,35	3,4%	50%
Benzo_j_fluoranthène	77,52	12,15	6,1%	6,20	5,0%	16%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	247,95	58,98	3,6%	21,28	2,5%	24%

Tableau 32. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le filtre 2

Substances ou Paramètres	Moyenne robuste x* en ng/ml	Ecart-type robuste de la moyenne s* en ng/ml	CVrèp en %	Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml	Ecart-type robuste w* = Sr (intralaboratoire) en %	Ecart-type de reproductibilité SR %
Benzo_a_anthracène	143,79	20,49	3,7%	7,72	4,1%	15%
Benzo_a_pyrène	114,40	14,44	2,6%	5,00	3,1%	13%
Benzo_b_fluoranthène	156,74	32,16	3,6%	13,40	2,9%	21%
Benzo_k_fluoranthène	70,66	10,20	4,2%	3,84	4,0%	15%
Dibenzo_a,h_anthracène	24,91	13,85	6,2%	5,77	8,6%	56%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	123,83	25,86	2,9%	9,75	3,1%	21%
Phénanthrène	47,53	36,28	3,1%	15,12	4,9%	76%
Benzo_j_fluoranthène	88,20	16,69	7,5%	8,52	9,5%	21%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	290,97	36,96	3,7%	13,34	4,3%	13%

Tableau 33. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le filtre 3

Substances ou Paramètres	Moyenne robuste x* en ng/ml	Ecart-type robuste de la moyenne s* en ng/ml	CVrèp en %	Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml	Ecart-type robuste w* = Sr (intralaboratoire) en %	Ecart-type de reproductibilité SR %
Benzo_a_anthracène	132,15	16,35	3,7%	6,16	4,1%	13%
Benzo_a_pyrène	117,38	9,69	1,8%	3,36	1,9%	8%
Benzo_b_fluoranthène	128,48	24,60	3,4%	10,25	3,3%	19%
Benzo_k_fluoranthène	58,42	6,88	3,7%	2,59	4,7%	12%
Dibenzo_a,h_anthracène	25,36	15,18	6,4%	6,33	10,4%	61%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	109,39	14,29	6,1%	5,16	6,2%	14%
Phénanthrène	38,96	32,51	5,7%	14,37	6,4%	84%
Benzo_j_fluoranthène	70,55	6,54	4,2%	3,34	3,6%	10%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	233,84	44,93	3,4%	16,21	3,6%	19%

Tableau 34. Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le filtre 4

6.3.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES PAR LES Z-SCORES

Les tableaux 35 à 38 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 13.

N° Labo	Benzo a anthracène				Benzo a pyrène				Benzo b fluoranthène				Benzo k fluoranthène				Dibenzo a,h anthracène			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	172,23	5,53	0,03	0,26	131,56	0,34	0,00	-0,07	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	49,17	2,47	0,05	0,15
10702	152,54	0,67	0,00	-0,50	145,20	0,35	0,00	0,29	285,23	1,31	0,00	-0,73	115,99	0,23	0,00	-0,35	14,76	0,25	0,02	-0,87
10703	176,75	3,40	0,02	0,44	178,00	2,16	0,01	1,15	340,25	5,56	0,02	0,48	139,75	5,32	0,04	1,00	39,85	2,52	0,06	-0,13
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	55,33	4,43	0,08	-4,27	96,81	10,18	0,11	-0,97	188,19	13,76	0,07	-2,86	85,20	5,38	0,06	-2,10	5,00	0,00	0,00	NA
10706	149,19	2,32	0,02	-0,63	27,33	0,53	0,02	-2,78	368,26	15,86	0,04	1,10	135,50	1,17	0,01	0,76	38,66	0,15	0,00	-0,16
10708	281,61	6,97	0,02	4,50	114,42	2,37	0,02	-0,51	279,98	4,01	0,01	-0,85	115,24	1,26	0,01	-0,39	22,60	0,62	0,03	-0,64
10709	151,48	13,01	0,09	-0,54	119,61	7,04	0,06	-0,38	324,15	18,72	0,06	0,13	116,70	1,23	0,01	-0,31	153,40	5,23	0,03	3,24
10710	177,05	2,08	0,01	0,45	162,72	2,08	0,01	0,75	368,28	2,53	0,01	1,10	143,06	2,87	0,02	1,19	18,73	1,52	0,08	-0,75
10711	NA	NA	NA	NA	107,03	0,47	0,00	-0,70	318,50	6,35	0,02	0,00	100,60	0,84	0,01	-1,22	NA	NA	NA	NA
10712	193,99	6,66	0,03	1,11	132,16	6,59	0,05	-0,05	NA	NA	NA	NA	136,53	6,32	0,05	0,82	51,13	4,95	0,10	0,21
10713	145,23	22,17	0,15	-0,78	244,79	42,47	0,17	2,89	NA	NA	NA	NA	122,86	1,99	0,02	0,04	123,92	10,93	0,09	2,36
10714	170,46	0,14	0,00	0,19	153,04	0,25	0,00	0,50	330,93	0,67	0,00	0,28	121,72	0,31	0,00	-0,02	16,45	0,14	0,01	-0,82

Tableau 35a. Résultats et Z-Scores pour le filtre 1

N° Labo	Indéno 1,2,3 c,d pyrène				Phénanthrène				Benzo j fluoranthène				B(b)F+B(j)F + B(K)F			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	212,87	1,08	0,01	-0,25	433,32	3,66	0,01	0,84	NA	NA	NA	NA	505,43	9,47	0,02	0,13
10702	191,72	3,05	0,02	-0,66	NA	NA	NA	NA	137,10	0,63	0,00	0,17	538,31	1,52	0,00	0,36
10703	237,50	3,42	0,01	0,22	299,00	3,74	0,01	-0,34	127,25	3,40	0,03	-0,10	607,25	12,97	0,02	0,86
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	94,06	5,29	0,06	-2,54	77,52	12,88	0,17	<u>-2,27</u>	30,61	7,13	0,23	-2,74	304,00	23,26	0,08	-1,32
10706	297,54	9,58	0,03	1,38	364,95	1,59	0,00	0,24	131,67	7,39	0,06	0,02	635,44	22,91	0,04	1,06
10708	197,72	2,62	0,01	-0,54	278,40	9,75	0,04	-0,51	NA	NA	NA	NA	395,22	5,13	0,01	-0,66
10709	269,03	3,77	0,01	0,83	220,74	3,83	0,02	-1,02	NA	NA	NA	NA	440,85	18,33	0,04	-0,34
10710	246,08	12,59	0,05	<u>0,39</u>	319,65	4,21	0,01	-0,15	137,06	4,89	0,04	0,16	648,40	3,54	0,01	1,16
10711	164,45	1,19	0,01	-1,18	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	419,10	5,65	0,01	-0,49
10712	252,93	7,95	0,03	0,52	463,58	7,67	0,02	1,10	NA	NA	NA	NA	613,22	25,10	0,04	0,90
10713	277,72	34,62	0,12	1,00	468,15	36,11	0,08	1,14	NA	NA	NA	NA	439,64	32,83	0,07	-0,34
10714	214,89	0,96	0,00	-0,21	360,92	1,26	0,00	0,21	177,01	0,20	0,00	1,25	304,00	23,26	0,08	-1,32

Tableau 35b. Résultats et Z-Scores pour le filtre 1

N° Labo	Benzo a anthracène				Benzo a pyrène				Benzo b fluoranthène				Benzo k fluoranthène				Dibenzo a,h anthracène			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	146,42	0,68	0,00	-0,30	93,87	0,63	0,01	-1,02	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	20,48	1,73	0,08	-0,35
10702	152,01	1,44	0,01	-0,08	101,95	0,49	0,00	-0,45	119,78	0,94	0,01	-1,22	59,86	0,22	0,00	-0,21	6,73	0,03	0,00	-1,16
10703	158,75	4,99	0,03	0,18	125,00	0,82	0,01	1,16	146,25	0,96	0,01	0,70	70,30	1,28	0,02	0,76	18,95	0,58	0,03	-0,44
10704	NA	NA	NA	NA	114,42	0,46	0,00	0,42	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	126,73	23,02	0,18	-1,06	117,68	10,62	0,09	0,65	135,37	16,52	0,12	-0,09	75,00	7,35	0,10	1,19	5,00	0,00	0,00	NA
10706	127,59	1,22	0,01	-1,03	94,78	1,07	0,01	-0,96	146,87	1,24	0,01	0,75	62,10	0,29	0,00	0,00	30,49	0,19	0,01	0,23
10708	300,16	2,93	0,01	5,67	106,58	0,54	0,01	-0,13	123,70	3,19	0,03	-0,94	58,87	0,66	0,01	-0,30	17,98	0,20	0,01	-0,50
10709	150,58	6,77	0,04	-0,14	107,94	1,70	0,02	-0,03	134,72	4,57	0,03	-0,14	64,65	1,57	0,02	0,23	70,33	6,75	0,10	2,58
10710	179,82	0,70	0,00	1,00	131,03	2,15	0,02	1,59	166,04	0,90	0,01	2,15	76,27	1,35	0,02	1,31	14,04	1,38	0,10	-0,73
10711	NA	NA	NA	NA	73,23	0,29	0,00	-2,47	126,98	1,53	0,01	-0,70	45,15	0,91	0,02	-1,58	NA	NA	NA	NA
10712	174,32	6,42	0,04	0,79	101,09	1,83	0,02	-0,51	NA	NA	NA	NA	64,74	2,81	0,04	0,24	31,47	1,74	0,06	0,29
10713	122,93	17,03	0,14	-1,21	116,96	13,04	0,11	0,60	NA	NA	NA	NA	50,65	5,41	0,11	-1,07	46,37	3,57	0,08	1,17
10714	162,90	0,39	0,00	0,34	112,19	0,13	0,00	0,27	138,41	0,23	0,00	0,13	55,19	0,25	0,00	-0,65	6,00	0,00	0,00	NA

Tableau 36a. Résultats et Z-Scores pour le filtre 2

N° Labo	Indéno 1,2,3 c,d pyrène				Phénanthrène				Benzo j fluoranthène				B(b)F+B(j)F + B(K)F			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	108,85	1,64	0,02	-0,24	141,65	1,85	0,01	0,42	NA	NA	NA	NA	244,33	1,15	0,00	-0,06
10702	92,94	0,39	0,00	-1,17	NA	NA	NA	NA	75,61	0,52	0,01	-0,16	255,25	1,59	0,01	0,12
10703	122,75	2,22	0,02	0,58	96,20	4,27	0,04	-0,36	68,75	1,05	0,02	-0,72	285,30	2,71	0,01	0,63
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	111,51	27,59	0,25	-0,08	5,00	0,00	0,00	NA	72,52	17,25	0,24	-0,41	282,88	40,35	0,14	0,59
10706	119,22	7,25	0,06	0,37	96,50	2,32	0,02	-0,35	68,08	3,50	0,05	-0,78	277,05	3,80	0,01	0,49
10708	103,12	3,32	0,03	-0,57	62,00	0,90	0,01	-0,94	NA	NA	NA	NA	182,56	3,84	0,02	-1,11
10709	126,83	5,01	0,04	0,82	62,82	2,00	0,03	-0,93	NA	NA	NA	NA	199,37	3,27	0,02	-0,82
10710	122,49	13,73	0,11	0,56	92,18	1,05	0,01	-0,42	84,40	4,50	0,05	0,57	326,71	4,21	0,01	1,34
10711	79,70	2,07	0,03	-1,94	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	172,13	1,71	0,01	-1,29
10712	147,60	7,90	0,05	2,03	190,58	7,26	0,04	1,26	NA	NA	NA	NA	281,74	11,23	0,04	0,57
10713	NA	NA	NA	NA	226,30	30,67	0,14	1,87	NA	NA	NA	NA	178,77	26,80	0,15	-1,17
10714	108,36	1,21	0,01	-0,27	106,47	0,41	0,00	-0,18	95,75	0,30	0,00	1,50	289,35	0,45	0,00	0,70

Tableau 36b. Résultats et Z-Scores pour le filtre 2

N° Labo	Benzo a anthracène				Benzo a pyrène				Benzo b fluoranthène				Benzo k fluoranthène				Dibenzo a,h anthracène			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	140,34	0,34	0,00	-0,17	101,51	0,34	0,00	-0,89	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	23,30	2,06	0,09	-0,12
10702	132,56	0,50	0,00	-0,55	102,54	0,42	0,00	-0,82	122,63	3,72	0,03	-1,06	62,25	0,52	0,01	-0,83	7,01	0,22	0,03	-1,29
10703	132,50	4,80	0,04	-0,55	120,75	3,59	0,03	0,44	147,50	4,04	0,03	-0,29	72,90	2,38	0,03	0,22	18,83	1,10	0,06	-0,44
10704	NA	NA	NA	NA	116,74	0,47	0,00	0,16	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	114,31	4,72	0,04	-1,44	110,97	11,20	0,10	-0,24	121,45	21,68	0,18	-1,10	71,71	10,98	0,15	0,10	5,00	0,00	0,00	NA
10706	142,72	2,52	0,02	-0,05	113,02	0,77	0,01	-0,10	185,21	6,27	0,03	0,88	79,21	0,65	0,01	0,84	35,38	0,62	0,02	0,76
10708	218,47	2,87	0,01	<u>3,65</u>	107,91	0,84	0,01	-0,45	138,82	1,18	0,01	-0,56	65,82	1,02	0,02	-0,48	17,63	0,65	0,04	-0,53
10709	180,13	11,11	0,06	1,77	147,32	5,84	0,04	2,28	204,31	4,88	0,02	1,48	90,66	4,04	0,04	1,96	100,31	12,08	0,12	<u>5,44</u>
10710	149,82	2,86	0,02	0,29	127,53	1,01	0,01	0,91	175,60	1,93	0,01	0,59	77,50	1,06	0,01	0,67	12,89	0,35	0,03	-0,87
10711	NA	NA	NA	NA	94,25	0,73	0,01	-1,40	167,33	1,37	0,01	0,33	57,28	0,75	0,01	-1,31	NA	NA	NA	NA
10712	149,06	7,93	0,05	<u>0,26</u>	106,35	4,28	0,04	-0,56	NA	NA	NA	NA	73,98	1,98	0,03	0,33	32,83	2,42	0,07	0,57
10713	131,00	19,93	0,15	-0,62	135,00	11,33	0,08	1,43	NA	NA	NA	NA	72,71	10,57	0,15	0,20	30,61	3,13	0,10	<u>0,41</u>
10714	140,31	0,37	0,00	-0,17	114,54	0,13	0,00	0,01	147,86	0,31	0,00	-0,28	58,01	0,19	0,00	-1,24	6,00	0,00	0,00	NA

Tableau 37a. Résultats et Z-Scores pour le filtre 3

N° Labo	Indéno 1,2,3 c,d pyrène				Phénanthrène				Benzo j fluoranthène				B(b)F+B(j)F + B(K)F			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	121,04	0,69	0,01	-0,11	62,11	1,51	0,02	0,40	NA	NA	NA	NA	275,39	2,58	0,01	-0,42
10702	96,88	6,07	0,06	-1,04	NA	NA	NA	NA	89,74	20,07	0,22	0,09	274,61	20,06	0,07	-0,44
10703	124,25	1,71	0,01	0,02	24,90	0,91	0,04	-0,62	70,83	4,02	0,06	-1,04	291,23	9,45	0,03	0,01
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	87,26	3,27	0,04	-1,41	5,00	0,00	0,00	NA	109,73	11,18	0,10	1,29	302,89	21,84	0,07	0,32
10706	148,25	2,53	0,02	0,94	27,75	0,53	0,02	-0,55	77,29	1,14	0,01	-0,65	341,70	7,73	0,02	1,37
10708	112,62	2,85	0,03	-0,43	19,91	0,49	0,02	-0,76	NA	NA	NA	NA	204,64	2,16	0,01	-2,34
10709	173,66	15,88	0,09	1,93	63,90	2,72	0,04	0,45	NA	NA	NA	NA	294,96	6,57	0,02	0,11
10710	143,08	3,16	0,02	0,74	18,00	0,35	0,02	-0,81	81,27	4,01	0,05	-0,42	334,37	4,71	0,01	1,17
10711	110,20	4,12	0,04	-0,53	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	224,60	1,85	0,01	-1,80
10712	140,46	0,95	0,01	0,64	87,09	6,59	0,08	1,09	NA	NA	NA	NA	295,60	9,07	0,03	0,13
10713	NA	NA	NA	NA	201,78	6,23	0,03	4,25	NA	NA	NA	NA	303,65	44,30	0,15	0,34
10714	115,48	0,31	0,00	-0,32	22,16	0,12	0,01	-0,70	100,34	0,28	0,00	0,73	306,22	0,60	0,00	0,41

Tableau 37b. Résultats et Z-Scores pour le filtre 3

N° Labo	Benzo a anthracène				Benzo a pyrène				Benzo b fluoranthène				Benzo k fluoranthène				Dibenzo a,h anthracène			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	151,39	0,83	0,01	1,18	120,90	0,31	0,00	0,36	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	21,15	1,35	0,06	-0,28
10702	126,36	0,89	0,01	-0,35	111,90	0,23	0,00	-0,57	106,81	1,39	0,01	-0,88	56,42	0,09	0,00	-0,29	6,39	0,05	0,01	-1,25
10703	131,50	2,65	0,02	-0,04	137,50	3,42	0,02	2,08	130,73	2,34	0,02	0,09	67,38	1,70	0,03	1,30	18,60	0,59	0,03	-0,45
10704	NA	NA	NA	NA	121,23	0,84	0,01	0,40	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	108,07	18,26	0,17	-1,47	110,56	7,09	0,06	-0,70	93,91	14,15	0,15	-1,41	55,11	5,97	0,11	-0,48	5,00	0,00	0,00	NA
10706	124,72	1,71	0,01	-0,45	110,59	1,35	0,01	-0,70	151,28	0,85	0,01	0,93	64,59	1,75	0,03	0,90	35,02	0,52	0,01	0,64
10708	222,59	6,44	0,03	5,53	122,91	2,84	0,02	0,57	119,46	2,71	0,02	-0,37	58,30	0,94	0,02	-0,02	21,08	0,31	0,01	-0,28
10709	129,71	4,73	0,04	-0,15	116,37	1,35	0,01	-0,10	124,10	4,53	0,04	-0,18	60,79	1,08	0,02	0,34	67,71	5,92	0,09	2,79
10710	133,76	0,34	0,00	0,10	128,50	0,88	0,01	1,15	142,26	1,80	0,01	0,56	65,59	3,63	0,06	1,04	12,04	0,74	0,06	-0,88
10711	NA	NA	NA	NA	112,73	0,72	0,01	-0,48	164,00	6,68	0,04	1,44	57,23	0,79	0,01	-0,17	NA	NA	NA	NA
10712	143,03	9,90	0,07	0,67	109,80	1,11	0,01	-0,78	NA	NA	NA	NA	59,03	2,46	0,04	0,09	26,29	3,36	0,13	0,06
10713	114,58	5,97	0,05	-1,07	87,88	4,83	0,05	-3,04	NA	NA	NA	NA	47,50	4,51	0,09	-1,59	39,57	6,68	0,17	0,94
10714	133,83	0,54	0,00	0,10	125,73	0,38	0,00	0,86	123,77	0,45	0,00	-0,19	50,08	0,21	0,00	-1,21	6,00	0,00	0,00	NA

Tableau 38a. Résultats et Z-Scores pour le filtre 4

N° Labo	Indéno 1,2,3 c,d pyrène				Phénanthrène				Benzo j fluoranthène				B(b)F+B(j)F + B(K)F			
	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes	x	s	CVr	Z Scores Robustes
10701	123,75	2,24	0,02	1,00	70,52	2,17	0,03	0,97	NA	NA	NA	NA	275,89	4,90	0,02	0,94
10702	91,75	2,37	0,03	-1,23	NA	NA	NA	NA	68,15	0,45	0,01	-0,37	231,38	0,97	0,00	-0,05
10703	120,25	2,63	0,02	0,76	20,00	1,01	0,05	-0,58	66,43	1,26	0,02	-0,63	264,53	5,00	0,02	0,68
10704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
10705	74,34	16,91	0,23	-2,45	5,00	0,00	0,00	NA	73,46	10,90	0,15	0,45	222,49	12,38	0,06	-0,25
10706	123,96	5,14	0,04	1,02	22,97	0,81	0,04	-0,49	70,58	2,13	0,03	0,00	286,45	2,44	0,01	1,17
10708	102,38	3,56	0,03	-0,49	10,35	0,37	0,04	-0,88	NA	NA	NA	NA	177,76	3,57	0,02	-1,25
10709	121,18	6,12	0,05	0,83	23,39	1,88	0,08	-0,48	NA	NA	NA	NA	184,89	4,18	0,02	-1,09
10710	119,50	5,03	0,04	0,71	11,25	0,00	0,00	NA	64,32	2,92	0,05	-0,95	272,17	6,25	0,02	0,85
10711	101,18	13,73	0,14	-0,57	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	221,23	7,33	0,03	-0,28
10712	104,56	5,96	0,06	-0,34	57,09	3,82	0,07	0,56	NA	NA	NA	NA	232,31	13,80	0,06	-0,03
10713	113,37	7,31	0,06	0,28	157,02	23,12	0,15	3,63	NA	NA	NA	NA	173,70	24,78	0,14	-1,34
10714	102,84	0,91	0,01	-0,46	19,63	0,17	0,01	-0,59	89,42	0,28	0,00	2,89	263,27	0,68	0,00	0,66

Tableau 38b. Résultats et Z-Scores pour le filtre 4

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Courrier électronique d'appel à participation envoyé aux AASQA	1
Annexe 2	Document de présentation de l'essai interlaboratoires de 2010	13
Annexe 3	Formulaire des consignes pour l'essai interlaboratoires de 2010	5
Annexe 4	Laboratoires participant à l'essai interlaboratoires de 2010	1
Annexe 5	Présentation du traitement statistique mis en oeuvre pour cet essai interlaboratoires	6
Annexe 6	Comparaison des valeurs brutes aux valeurs certifiées pour les MRC	16
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 l'extrait 3	5
Annexe 13	Courbes de répartition statistique pour le filtre 1	5
Annexe 14	Courbes de répartition statistique pour le filtre 2	5
Annexe 15	Courbes de répartition statistique pour le filtre 3	5
Annexe 16	Courbes de répartition statistique pour le filtre 4	5

ANNEXE 1

(1 page)

Courrier électronique d'appel à participation envoyé aux AASQA

Objet : Cinquième campagne de comparaison inter-laboratoires organisée par le LCSQA pour l'analyse des HAP

Réf : DRC-10-111583-03852A

Veillez s'il vous plaît faire suivre ce message aux personnes chargées des HAP dans votre association. N'hésitez pas à le faire suivre aux personnes que j'aurais pu oublier. Merci d'avance.

Bonjour à tous,

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

Lors des réunions du groupe de travail et de la commission de suivie concernant les HAP, il a été une fois de plus rappelé **l'importance de participer aux campagnes de comparaison inter-laboratoires** 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 de comparaison inter-laboratoires organisée par le LCSQA qui aura lieu durant le premier semestre 2010 (date prévue d'envoi des échantillons: semaines 20 ou 21).

Pour cela, vous trouverez dans ce mail **un bulletin de pre-inscription** (Référence : DRC-10-111583-03852A) qu'ils pourront faire parvenir à l'INERIS par retour de mail **avant le 7 avril 2010** à l'adresse suivante : Stephane.Verlhac@ineris.fr

Suite à la réception des bulletins de pre-inscription, ils recevront un document décrivant l'essai de comparaison inter-laboratoire et les consignes à respecter accompagnés du véritable bulletin d'inscription qu'ils devront envoyer à l'INERIS par courrier avant le 21 avril 2010. Ces documents vous seront également adressés par mail.

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

Comme en 2008, pour la bonne organisation de cet essai, 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 pre-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

Cordialement

DRC-10-111583-09532A

ANNEXE 2

(11 pages)

Document de présentation de l'essai interlaboratoires de 2010

INERIS

ESSAI INTERLABORATOIRES

LCSQA HAP « 2010 »

Attention : au-delà du 02/10/2010, vérifier à l'aide du réseau, la validité du présent document papier.

Nota : ce document a été émis et est géré par DRC-CARA-CIME

**ESSAIS INTERLABORATOIRES
ANNEE 2010**

« Etalons, extraits, filtres »

« HAP »

Organisateur : INERIS – DRC

Fonction	Prénom et Nom	Coordonnées	
		email	téléphone
Coordonnateur	Eva Leoz	eva.leoz@ineris.fr	03 44 55 64 59
Correspondant technique	Stéphane Verlhac	stephane.verlhac@ineris.fr	03 44 55 69 86

INERIS

Parc technologique Alata
60550 Verneuil-en-Halatte

☎ 03.44.55.66.77

☐ 03.44.55.66.99

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

IM1540AA_EIL_HAP_2010.DOC

- 1 / 13 -

Mise en application : 06/04/10

TABLE DES MATIERES

1. CONTEXTE	3
2. OBJECTIF	3
3. PERSONNES CONCERNEES	4
4. PRESCRIPTIONS TECHNIQUES GENERALES	4
4.1. Modalités d'inscription.....	4
4.2. Engagements de l'INERIS	4
4.3. Engagements des participants	5
4.4. Organisation générale d'un essai interlaboratoires	5
4.5. Chronologie	7
4.6. Communication	8
5. ANNEXES	9

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

1. CONTEXTE

Depuis 2007, la surveillance du benzo[a]pyrène (B[a]P) devient obligatoire par application de la directive 2004/107/CE. Des mesures fixes avec une incertitude inférieure à 50% doivent être mise en place dans les zones et/ou les agglomérations dans lesquelles les niveaux de concentration de ce composé (en moyenne annuelle sur les PM10) sont comprises entre 0,4 ng/m³ et 0,6 ng/m³, ainsi que dans les zones et/ou les agglomérations dans lesquelles les niveaux de concentration du B[a]P sont supérieures à 0,6 ng/m³, ou dépassent la valeur cible de 1 ng/m³. D'autres HAP sont également à surveiller, mais sur un nombre limité de sites de mesure (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 de comparaison inter-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).

Le présent document rassemble toutes les informations nécessaires pour s'inscrire en toute connaissance de cause à un essai interlaboratoire (EIL).

Il contient :

- les modalités de participation
- la description de l'EIL pour l'année 2010

2. OBJECTIF

Bien que les objectifs de cet essai de comparaison inter-laboratoires 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, cet exercice permettra d'identifier les problèmes liés à la mise en application de la norme NF-EN-15549 (2008) qui doit être appliquée pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant.

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

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

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'écartier 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.

3. PERSONNES CONCERNEES

Laboratoires sous-traitant pour les AASQA les analyses réglementaires de HAP dans l'air ambiant.

4. PRESCRIPTIONS TECHNIQUES GENERALES

4.1. MODALITES D'INSCRIPTION

Le participant confirmera sa participation à l'INERIS avant le **21 avril 2010** en :

- renvoyant à l'INERIS le formulaire d'inscription IM-1542 dûment rempli à l'adresse indiquée sur le formulaire d'inscription.

Durant la phase d'inscription, le laboratoire précisera sans ambiguïté :

- l'adresse de livraison des matériaux d'essais.

A réception de l'inscription, l'INERIS confirme par courrier l'inscription du participant via l'imprimé IM-1063 « Confirmation d'inscription », et lui affecte un code confidentiel, un identifiant et un mot de passe. Le code confidentiel devra être rappelé dans toute correspondance avec le coordonnateur.

4.2. ENGAGEMENTS DE L'INERIS

L'INERIS s'engage à respecter les guides ISO / CEI 43-1 et le LAB CIL Réf 02 dans l'organisation de ses essais inter-laboratoires.

L'INERIS s'engage à assurer la confidentialité des informations lors de la restitution des résultats en ligne et l'anonymat lors de l'envoi du rapport en attribuant à chaque participant un code confidentiel, un identifiant et un mot de passe.

L'INERIS s'engage à préserver la confidentialité de l'identité de chaque participant en limitant l'accès du code confidentiel à un nombre restreint de personnes collaborant à la coordination des essais.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

4.3. ENGAGEMENTS DES PARTICIPANTS

Au moment de leur inscription, les participants s'engagent à :

- restituer les résultats en toute intégrité sans falsification ni collusion,
 - En cas de NON RESPECT, l'INERIS se réserve le droit de ne pas prendre en compte les données du participant concerné et engagera les actions appropriées.
- remettre les résultats selon le calendrier prévu, sauf panne appareillage signalée avant la date limite de restitution des résultats,
- fournir les métadonnées associées telles que demandées.

4.4. ORGANISATION GENERALE D'UN ESSAI INTERLABORATOIRES

L'organisation générale de l'essai interlaboratoires est la suivante :

4.4.1. Préparation des matériaux d'essais

Les matériaux d'essais sont préparés et conditionnés par INERIS, dans le respect des exigences des textes officiels. Ces exigences concernent en particulier la nature de la matrice mise en œuvre, le niveau de concentration et principalement la préparation des matériaux d'essais afin d'assurer leur qualité en terme de stabilité et d'homogénéité.

Avant envoi, chaque matériau d'essai fait l'objet d'une étude de faisabilité sur plusieurs semaines. Toutefois si l'homogénéité et la stabilité ont déjà fait l'objet d'une étude antérieure sur des matériaux d'essais similaires (matrice, niveau de concentration) et préparés suivant les mêmes procédures, l'étude de faisabilité ne sera pas réalisée.

Une fois l'homogénéité et la stabilité vérifiées, l'INERIS peut engager la préparation des matériaux d'essais destinés à l'essai interlaboratoire. L'envoi des matériaux d'essais est réalisé en emballage perdu par l'INERIS.

Des contrôles supplémentaires sur les matériaux d'essais envoyés seront réalisés pendant la phase d'analyse par les participants. L'INERIS s'assurera que les matériaux d'essais sont stables et homogènes durant cette phase d'analyse en effectuant un essai de répétabilité sur plusieurs échantillons au temps $t = J+1$ et au temps $J \geq 7$, soit au total 10 analyses effectuées en double sur les substances représentatives de chaque famille.

4.4.2. Envoi de documents par l'INERIS

- Confirmation d'inscription IM-1063 (voir § 4.1)
- Formulaire de consignes IM-1541 : document à destination des participants, il définit les consignes à respecter pour le déroulement de l'essai (substances à doser, moyens de conservation mis en œuvre, type de flaconnage utilisé etc...) Ce document est transmis aux participants, avant ou à l'envoi des matériaux d'essai, afin de les informer des consignes et des délais à respecter. Il pourra également être mis en ligne sur le site informatique dédié aux EIL à l'INERIS <http://www.ineris.fr/eil/>
- Accusé de réception IM-0223 (voir § 4.4.3)

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Les formulaires de résultats seront quant à eux accessibles sur ce site, pour saisie en ligne.

4.4.3. Acheminement des matériaux d'essais

L'acheminement des matériaux d'essais est réalisé en livraison express. La qualité de la prestation fait l'objet d'un suivi par INERIS.

Seront joints aux matériaux d'essais les documents suivants :

- Accusé de réception IM-0223 : **dès réception des colis**, le participant doit envoyer ce document dûment rempli à l'INERIS
- Formulaire de consignes IM-1541 (voir § 4.4.2)

Les matériaux d'essais seront préférentiellement expédiés en tout début de semaine afin de permettre aux participants d'engager le processus analytique avant la fin de semaine.

4.4.4. Analyse des matériaux d'essais par le participant

Dès ouverture du colis, le participant :

- effectuera un contrôle de la température dans le cas d'un envoi en enceinte réfrigérée. Il reportera le résultat de sa mesure sur l'accusé réception IM-0223 ;
- contrôlera l'état du colis ainsi que sa composition et inscrira ses résultats sur l'accusé réception IM-0223 ;
- mettra immédiatement en œuvre les moyens de conservation appropriés ;
- informera rapidement l'INERIS de la réception des colis et de leur état par retour de l'accusé réception dûment rempli par fax ou mail ;
- et engagera le processus analytique, en appliquant soit les méthodes qu'il emploie en routine et/ou celles stipulées dans le formulaire de consignes.

*En cas de problème (ex : flacons cassés, références non conformes...) et pour des soucis de réactivité, le participant contactera le coordonnateur par téléphone ou par mail pour engager les actions appropriées (ex : envoi de matériaux d'essais en remplacement...), **mais dans tous les cas, il renverra l'accusé de réception IM-0223 dûment rempli.***

4.4.5. Restitution des données de l'essai

Le participant dispose d'une période limitée pour effectuer les analyses et rendre ses résultats. Cette période est généralement de 4 semaines.

Les résultats seront transmis par le participant via un site de saisie hébergé par l'INERIS [<http://www.ineris.fr/eil/>]. Pour cette saisie en ligne, le participant devra se munir de son code confidentiel, son identifiant et son mot de passe. L'ensemble de ces codes figure dans la confirmation d'inscription IM-1063. La validation des résultats ne sera effective qu'après avoir renseigné l'enquête de satisfaction portant sur l'essai.

Une aide à la saisie sera disponible en ligne afin d'aider le participant à l'utilisation de ce progiciel de saisie.

Un participant pourra, pour des raisons qui lui sont propres, ne pas effectuer l'analyse d'une ou plusieurs substances. Les bulletins d'analyses incomplets sont acceptés.

4.4.6. Traitement statistique et diffusion des résultats

Le traitement statistique des résultats est effectué par l'INERIS conformément aux prescriptions :

- du GUIDE ISO 43-1 décrivant les lignes directrices de mise en œuvre des essais d'aptitude,
- de la série des normes ISO 5725 : « Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure »,
- de la norme ISO 13528 : « Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires »,
- et du LAB CIL Réf 02.

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

- Lorsque des matériaux d'essais préparés à partir de matrices réelles représentatives de l'environnement sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée reposera sur le consensus des résultats de l'ensemble de la population participant à l'essai. Elle sera calculée à l'aide de méthodes statistiques robustes ou après élimination des valeurs aberrantes (tests de Cochran et Grubbs).
- Lorsque des matériaux d'essais de type matériau certifié (solution étalon certifiée, extrait certifié) sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée reposera sur la valeur de référence du matériau certifié utilisé.

Chaque participant pourra ensuite se positionner par rapport à cette valeur de référence grâce à une évaluation de ses performances analytiques exprimées en termes de z-score.

Une restitution intermédiaire pourra être envisagée afin que les participants aient un premier retour des résultats de l'essai sous 3 mois. Cette restitution consistera à transmettre les résultats bruts aux participants avant traitement statistique approfondi.

A l'issue du traitement statistique complet, le rapport final et l'enquête de satisfaction seront envoyés aux participants et disponibles sur le site informatique. Il présentera le déroulement de l'essai et les résultats des traitements statistiques des données rendues par les participants. Chaque participant y trouvera ses résultats en termes de z-score.

Une réunion avec les participants pourra être organisée afin de présenter les résultats des essais et permettre l'échange d'informations.

4.5. CHRONOLOGIE

Pour chaque essai, la chronologie des événements sera la suivante :

- étude de faisabilité pour définir les bonnes conditions du futur essai si besoin
- prélèvement, dopage éventuel, conditionnement ;

- expédition (j=0) des matériaux d'essais aux différents participants par l'INERIS. réception par les participants (j = +1) ;
- analyse des matériaux d'essais par les participants (j = +1 à +28) ; et suivi à l'INERIS de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais envoyés ;
- saisie des résultats par les participants (j=+28 max) sur le site informatique <http://www.ineris.fr/eil/> ;
- traitement des données et exploitation statistique par l'INERIS ;
- diffusion du rapport final accompagné de l'enquête de satisfaction

N.B. : *Toute modification dans la conception ou le fonctionnement de la campagne sera signalée aux participants par écrit.*

4.6. COMMUNICATION

Tous les échanges entre l'INERIS et les participants sont essentiellement électroniques. La responsabilité de l'INERIS ne saurait être engagée en cas de non-réception d'un courriel.

Un autre moyen de communication avec les participants vient d'être développé. Il s'agit d'un site internet spécifique aux EILS INERIS à partir duquel la plupart des informations et des documents peuvent être téléchargés.

Une aide à la saisie en ligne y est également disponible afin d'aider le laboratoire à l'utilisation de la page.

INERIS

ESSAIS INTERLABORATOIRES
PROGRAMME ANNUEL

5. ANNEXES

Liste des HAP presents dans la directive fille 2004/107/CE du 15 decembre 2004 concernant les metaux ainsi que les hap dans l'air ambiant	Annexe n°1
Dispositions concernant la conformité au Lab Cil Réf 02	Annexe n°2

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

IM1540AA_EIL_HAP_2010.DOC

- 9 / 13 -

Mise en application : 06/04/10

INERIS**ESSAIS INTERLABORATOIRES
PROGRAMME ANNUEL**

Annexe n°1

**LISTE DES HAP PRESENTS DANS LA DIRECTIVE FILLE 2004/107/CE DU 15 DECEMBRE
2004 CONCERNANT LES METAUX AINSI QUE LES HAP DANS L'AIR AMBIANT****HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES**

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/m³ en moyenne annuelle sur les PM₁₀)

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

IM1540AA_EIL_HAP_2010.DOC

- 10 / 13 -

Mise en application : 06/04/10

Annexe n°2

Dispositions concernant la conformité au Lab Cil Réf 02

§ du Référentiel LAB CIL Réf 02	Exigences	Réponses de l'INERIS
7.2.1	La coordination, la conduite et l'évaluation de comparaisons interlaboratoires ne doivent être entreprises que par des organisateurs et leurs sous-traitants concernés qui ont l'expérience de comparaison interlaboratoire ainsi que la pratique et la connaissance des domaines relatifs à ces comparaisons.	L'INERIS organise depuis 20 ans des campagnes interlaboratoires. L'INERIS compte dans ses effectifs tous les spécialistes nécessaires à la réalisation et l'interprétation d'analyses dans les domaines de l'air et de l'eau, ainsi que le personnel compétent pour la mise en œuvre des campagnes et la réalisation des statistiques. Concernant ces essais interlaboratoires, aucune activité n'est sous-traitée.
7.4.1	Planification Plan de campagne	Le groupe consultatif se réunit afin d'identifier et de planifier les processus pouvant affecter la qualité d'une campagne et assurer qu'ils sont mis en œuvre en accord avec les procédures prescrites. Les décisions prises par le groupe consultatif font l'objet d'un compte-rendu –plan de campagne.
7.4.1.3	Constitution du groupe consultatif	Les experts en matière de prélèvement et d'analyse de l'INERIS agissent en tant que groupe consultatif.
7.4.1.4	Champ d'intervention du groupe consultatif	Ce groupe travaille à la préparation du programme, à la validité des matériaux d'essais et émet des commentaires sur les résultats.
7.4.2.1	Préparation des supports de comparaison	L'INERIS a établi et met en œuvre des procédures décrivant les modalités de sélection, de préparation, de conservation et de transport afin de fournir des matériaux d'essais de qualité.
7.4.2.3	Préparation des supports de comparaison : Type de support de comparaison	Les matériaux d'essais sont du même type que ceux traités par les participants dans leur activité habituelle.
7.4.3 / 7.4.2.2	Essais d'homogénéité et de stabilité	En amont de la campagne, l'INERIS prépare les matériaux d'essais dans leur forme finale et réalise une étude de l'homogénéité et de la stabilité pendant une durée équivalente à la durée de la future campagne interlaboratoire. Une fois l'homogénéité et la stabilité démontrées, la campagne d'essai interlaboratoires est enclenchée. En parallèle de l'analyse des matériaux

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

INERIS		ESSAIS INTERLABORATOIRES PROGRAMME ANNUEL	
			d'essais par les participants, l'INERIS réalise un suivi d'homogénéité et de stabilité sur les matériaux d'essais dans leur forme finale.
7.4.4	Plan statistique		L'INERIS applique des méthodes d'analyse statistique répondant aux normes ISO 13528 et à la série des normes ISO 5725.
7.5	Choix de la méthode d'essai ou d'étalonnage ou du mode opératoire.		La méthode d'analyse à appliquer est au choix du participant sauf mention contraire de l'INERIS (ex : problème constaté sur une méthode ou problèmes constatés lors d'un essai interlaboratoires précédent) Les méthodes d'analyse utilisées sont à renseigner sur le formulaire de saisie en ligne.
7.6.1	Instructions aux participants		Suffisamment à l'avance, l'INERIS envoie un programme d'essais accompagné d'un formulaire d'inscription. Ce document rassemble toutes les informations nécessaires pour s'inscrire en toute connaissance de cause à un essai interlaboratoires. Il contient notamment : les modalités de participation et la description des essais interlaboratoires pour l'année en cours, ainsi que les facteurs susceptibles d'influencer l'essai.
7.6.2	Manipulation et conservation des matériaux		Au cours de leur préparation les matériaux d'essais, sont identifiés, conditionnés dans un emballage adéquat et stockés dans le respect des exigences des textes officiels.
7.6.3	Emballage, identification et distribution		Selon les caractéristiques physico-chimiques des paramètres présents dans les matériaux d'essais, les matériaux d'essais seront conditionnés en respectant les exigences des normes spécifiques aux paramètres à analyser ou celles de la norme NF EN ISO 5667-3. Chaque matériau d'essai est conditionné dans un flacon clairement identifié. Les matériaux d'essais sont distribués conformément à la réglementation en vigueur par l'intermédiaire d'un transporteur.
7.7.1	Analyse des données et des enregistrements		Les données saisies en ligne par les participants sont transférées dans un logiciel de traitement statistique puis sont rendues sous forme de tableaux de résultats et de graphiques.
7.7.3	Rapports des campagnes de comparaisons interlaboratoires		Chaque campagne fait l'objet d'un rapport. Le rapport contient notamment l'identification de la campagne, la

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

IM1540AA_EIL_HAP_2010.DOC

- 12 / 13 -

Mise en application : 06/04/10

INERIS	ESSAIS INTERLABORATOIRES PROGRAMME ANNUEL	
		description des supports de comparaison, les données statistiques de chaque participant et leur critère de performance (z-score), les données statistiques globales, les observations de l'organisateur sur l'ensemble des résultats des participants. Le rapport est mis à disposition des participants suivant le calendrier prédéfini. Des rapports intermédiaires peuvent être communiqués aux participants.
7.8 7.8.1	Communication avec les participants : Candidature à un programme	Suffisamment à l'avance, l'INERIS envoie un programme d'essais accompagné d'un formulaire d'inscription. Ce document rassemble toutes les informations nécessaires pour s'inscrire en toute connaissance de cause à un essai interlaboratoires.
	7.8.2	Modification dans la conception ou le fonctionnement de la campagne
	7.8.3	En cas de modification de la conception ou du fonctionnement de la campagne, l'INERIS avise les participants par écrit.
	7.8.3	Tout désaccord est traité comme une réclamation client. Les désaccords sont étudiés par les personnes impliquées dans l'organisation de l'essai.
	7.8.4	Information en retour
	7.8.4	Le rapport est envoyé accompagné d'une enquête de satisfaction. Les réponses des enquêtes de satisfaction sont analysées afin d'améliorer la campagne suivante.
7.9	Confidentialité	A réception de l'inscription, l'INERIS confirme par écrit l'inscription du participant, et lui affecte un code confidentiel, un identifiant et un mot de passe. Le code confidentiel du participant ne sera connu que d'un nombre restreint de personnes collaborant à la coordination des essais afin de préserver la confidentialité de l'identité de chaque participant.
7.10	Collusion et falsification des résultats	Selon la campagne, l'organisateur définit les éventuelles dispositions spécifiques prises afin d'éviter toute collusion ou falsification. L'engagement formel des participants sur l'intégrité de leurs résultats sans falsification ou collusion est demandé lors de l'inscription à l'essai interlaboratoires et lors de la validation des résultats. En cas de détection d'une falsification ou d'une collusion l'INERIS engagera les actions appropriées.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

ANNEXE 3

(3 pages)

Formulaire des consignes pour l'essai interlaboratoires de 2010

INERIS**FORMULAIRE DE CONSIGNES
ESSAIS INTERLABORATOIRES**

Attention : au-delà du 08/5/2010, vérifier à l'aide du réseau, la validité du présent document papier.

Nota : ce document a été émis et est géré par DRC-CARA-CIME

FORMULAIRE DE CONSIGNES**Essai interlaboratoires : 2010/LCSQA/HAP**

L'envoi des matériaux d'essai est programmé le 17 mai 2010 en livraison express	L'expédition est organisée par INERIS.
---	--

Vous êtes inscrits à l'essai interlaboratoire analytique INERIS qui a pour objet la mise en œuvre et la réalisation de tests interlaboratoire portant sur les HAP.

Le présent document regroupe toutes les instructions concernant :

- ♦ la réception et le stockage des colis ;
- ♦ l'analyse des échantillons ;
- ♦ l'envoi des résultats.

1. DESCRIPTION DES MATERIAUX D'ESSAIS

L'envoi se compose de:

Flacons	Matrice	Quantité/ conditionnement	Commentaires
Etalon 1	toluène	un flacon	Etalon de référence certifié par le LNE
Etalon 2	toluène	un flacon	
Etalon 3	toluène	un flacon	
Etalon 4	toluène	un flacon	
Extrait 1	dichlorométhane	un flacon	Extrait de filtre réel prélevé en milieu urbain (PM10)
Extrait 2	dichlorométhane	un flacon	
Extrait 3	toluène	un flacon	
Filtre 1		un filtre diamètre 47 mm	Filtre réel prélevé en milieu rural sous influence du chauffage domestique au bois.
Filtre 2		un filtre diamètre 47 mm	
Filtre 3		un filtre diamètre 47 mm	
Filtre 4		un filtre diamètre 47 mm	

Ces matériaux sont expédiés dans des caissons isothermes (-18°C pendant 96h garantie par le fabricant)

Le colis est accompagné :

- ♦ d'un accusé de réception IM-0223 à remplir et à télécopier, dès réception du colis ;
- ♦ du formulaire de consignes IM-1541.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

IM1541AA consignes EIL HAP 2010.doc - 1 / 5 -

Mise en application : 06/04/10

INERIS

FORMULAIRE DE CONSIGNES ESSAIS INTERLABORATOIRES

2. RECEPTION DES MATERIAUX D'ESSAIS

2.1. STOCKAGE

Dès réception, les matériaux d'essais sont sous la responsabilité du participant.

Le participant engage le processus analytique le plus rapidement possible après réception des matériaux d'essais conformément aux normes en vigueur.

2.2. ACCUSE DE RECEPTION

Le participant accuse réception des matériaux d'essais à l'aide de l'accusé de réception IM0223. Il veille à respecter les points suivants :

- ♦ Vérifier les références des flacons ;
- ♦ Noter la date de réception et l'état du matériel ;
- ♦ Renvoyer le jour même l'accusé de réception par fax, à

INERIS

A l'attention de : Stéphane Verlhac

Direction des Risques Chroniques

Fax : + 33 3 44 55 63 02

3. ANALYSES A EFFECTUER :

Les analyses sont à mettre en œuvre en appliquant **les méthodes prescrites par la norme NF-EN-15549 (2008)**.

On veille à ce que ce soit le **même opérateur** ou **une même équipe** qui effectue toutes les analyses pour un paramètre donné, dans un **intervalle de temps court**.

Ces analyses 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.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

IM1541AA consignes EIL HAP 2010.doc - 2 / 5 -

Mise en application : 06/04/10

3.1. ANALYSE MATERIAUX D'ESSAIS

Veuillez reporter sur le site de saisie des résultats, toute information relative au traitement des échantillons (changement de solvant, étalons internes...)

- 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.

Références des échantillons:

- ◆ Les flacons référencés **ET1, ET2, ET3, et ET4** 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, le flacon référencé **EX3** contient un extrait dans du toluène. Ces trois extraits proviennent de prélèvements réels sur filtres de quartz, à analyser sans autre traitement ;
- ◆ Les 4 matériaux d'essai solides (filtres de 47 mm en fibre de quartz) référencés **F1, F2, F3 et F4** sont contenus dans des boîtes de pétri.

Quatre injections de chaque matériau d'essai seront réalisées.

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

3.2. ASSURANCE QUALITE

Pour la première organisation de cet essai de comparaison interlaboratoires dans le cadre de la mise en application de la norme NF-EN-15549 (2008), il sera fourni à chaque participant le guide pratique d'utilisation pour l'estimation de l'incertitude de mesure selon la méthode GUM (en version projet).

4. REMISE DES RESULTATS**4.1. EXPRESSION DES RESULTATS**

La date limite de remise des résultats est fixée au **18 juin 2010**, date de clôture de l'exercice.

Le formulaire de résultats est accessible quelques semaines avant l'envoi des matériaux d'essais sur le site <http://www.ineris.fr/eil/>. Les résultats seront à saisir informatiquement sur ce site en respectant **les unités indiquées et le nombre de décimales**.

Pour information, les résultats doivent tous être exprimés de la façon suivante :

- Etalons : HAP en **ng/ml** avec **2 décimales**.
- Extraits : HAP en **ng/ml** avec **2 décimales**.
- Filtres : HAP en **ng/filtre** avec **2 décimales**.

Tout résultat non quantifiable car inférieur à la limite de quantification du participant sera indiqué sous la forme **< LQ** et non sous la forme « 0 ». L'organisateur écartera toutes les réponses « 0 » lors de l'établissement des valeurs de référence. De même, l'organisateur pourra être amené à écarter des résultats « < LQ » lors de l'établissement des valeurs de référence chaque fois que leur nombre pourra introduire un biais dans la description statistique de la population.

Toutes les erreurs d'unité observées lors de la restitution des données (ex : facteur 1000) seront écartées d'office du jeu de données.

4.2. TRANSMISSION DES RESULTATS

Les résultats seront transmis par le participant uniquement via un site de saisie hébergé par l'INERIS [<http://www.ineris.fr/eil/>].

Une zone d'identification permet d'accéder au formulaire de saisie. Le participant sélectionne l'essai concerné puis saisit l'identifiant et le mot de passe fournis par INERIS. Il accède à son propre formulaire de saisie (présence de son code confidentiel en haut du formulaire de saisie).

Les codes « identifiant et mot de passe » doivent respecter la casse minuscule et majuscule comme indiqué dans la confirmation d'inscription.

En cas de perte du mot de passe, un lien « Mot de passe oublié ? » offre la possibilité de transmettre de nouveaux codes d'accès. Ces renseignements sont envoyés par courriel, à l'adresse du courriel indiquée sur le formulaire d'inscription IM-1542.

Le site informatique dispose d'une rubrique « Aide à la saisie » qui guide le participant à l'utilisation de ce progiciel de saisie.

La saisie des résultats ne pourra être validée qu'après avoir renseigné l'enquête de satisfaction portant sur l'essai. L'INERIS et le participant sont instantanément informés par courriel, dès que la validation des résultats de l'essai interlaboratoire est effectuée.

Après validation, les résultats enregistrés dans la base ne sont plus modifiables. Ils restent cependant consultables par le participant. Toute éventuelle modification devra être demandée par courriel.

Nous recommandons à chaque participant de **conserver une impression des données saisies**.

4.3. EXAMEN STATISTIQUE

Le traitement statistique des résultats est effectué par l'INERIS conformément aux prescriptions :

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

INERIS

FORMULAIRE DE CONSIGNES ESSAIS INTERLABORATOIRES

- du GUIDE ISO 43-1 décrivant les lignes directrices de mise en œuvre des essais d'aptitude,
- de la série des normes ISO 5725 : « Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure »,
- de la norme ISO 13528 : « Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires »,
- et du LAB CIL Réf 02.

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

- Lorsque des matériaux d'essais préparés à partir de matrices réelles représentatives de l'environnement sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée reposera sur le consensus des résultats de l'ensemble de la population participant à l'essai. Elle sera calculée à l'aide de méthodes statistiques robustes ou après élimination des valeurs aberrantes (tests de Cochran et Grubbs).
- Lorsque des matériaux d'essais de type matériau certifié (solution étalon certifiée, extrait certifié) sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée reposera sur la valeur de référence du matériau certifié utilisé.

Chaque participant peut ensuite se positionner par rapport à cette valeur de référence grâce à une évaluation de ses performances analytiques exprimées en termes de z-score.

Une restitution intermédiaire pourra être envisagée afin que les participants aient un premier retour des résultats de l'essai sous 3 mois. Cette restitution consistera à transmettre les résultats bruts aux participants avant traitement statistique approfondi.

A l'issue du traitement statistique complet, le rapport final et l'enquête de satisfaction seront envoyés aux participants et disponibles sur le site informatique. Il présentera le déroulement de l'essai et les résultats des traitements statistiques des données rendues par les participants. Chaque participant y trouvera ses résultats en termes de z-score. La mise en évidence d'écarts éventuellement détectés chez certains participants sera signalée dans le rapport, permettant ainsi à chacun des participants de prendre des dispositions d'amélioration.

Une réunion avec les participants pourra être organisée afin de présenter les résultats des essais et permettre l'échange d'informations.

Pendant l'essai interlaboratoires, vous pouvez contacter :

Stéphane Verlhac

☎+33 3 44 55 69 86

courriel : stephane.verlhac@ineris.fr

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

IM1541AA consignes EIL HAP 2010.doc - 5 / 5 -

Mise en application : 06/04/10

ANNEXE 4

(1 page)

Laboratoires participant à l'essai interlaboratoires de 2010

Laboratoires (par ordre alphabétique) :

- ATMO PICARDIE, Amiens
- C2S, Courtage, chimie, service, Marseille
- GIE LIC, Schiltigheim
- IANESCO, Poitiers
- Institut national de l'environnement industriel et des risques, Verneuil-en-Halatte
- Institut Pasteur de Guadeloupe, Les Abymes
- IPL Santé environnement durable Nord, Lille
- Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris
- Laboratoire de chimie moléculaire et environnement, Le Bourget du Lac
- Laboratoire de Rouen
- Laboratoire départemental de l'eau 31, Launaguet
- Laboratoire des Pyrénées, Lagor
- Laboratoire National de métrologie et d'Essais, Paris
- Micropolluants Technologie SA, Thionville

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^{ème} 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 $\overline{x_{ij}}$ 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.

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

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

$$s_j^* = 1,483 \times \text{médiane de } \left| \overline{x_{ij}} - x_j^* \right| \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

- 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 :

$$S_{rj} = (w_j^*)$$

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^{ème} 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 :

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

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.

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.

3.56	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)

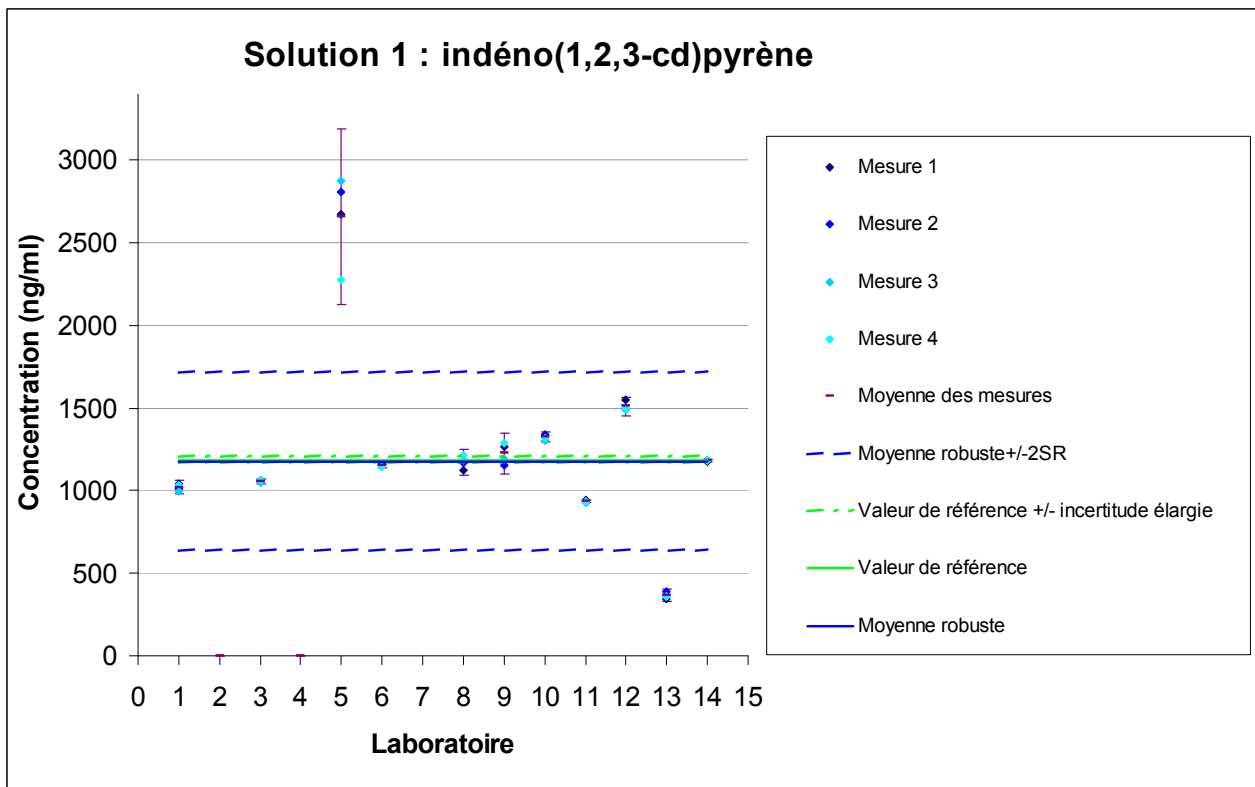
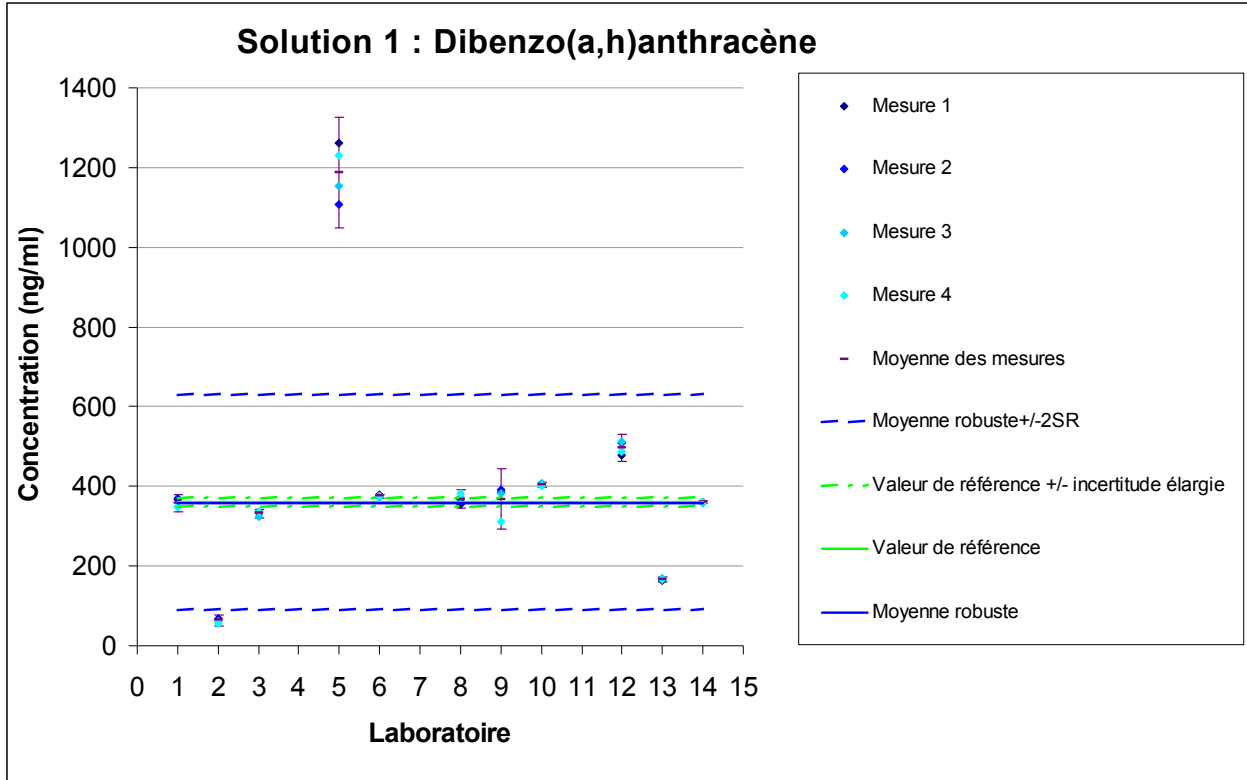
ANNEXE 6

(16 pages)

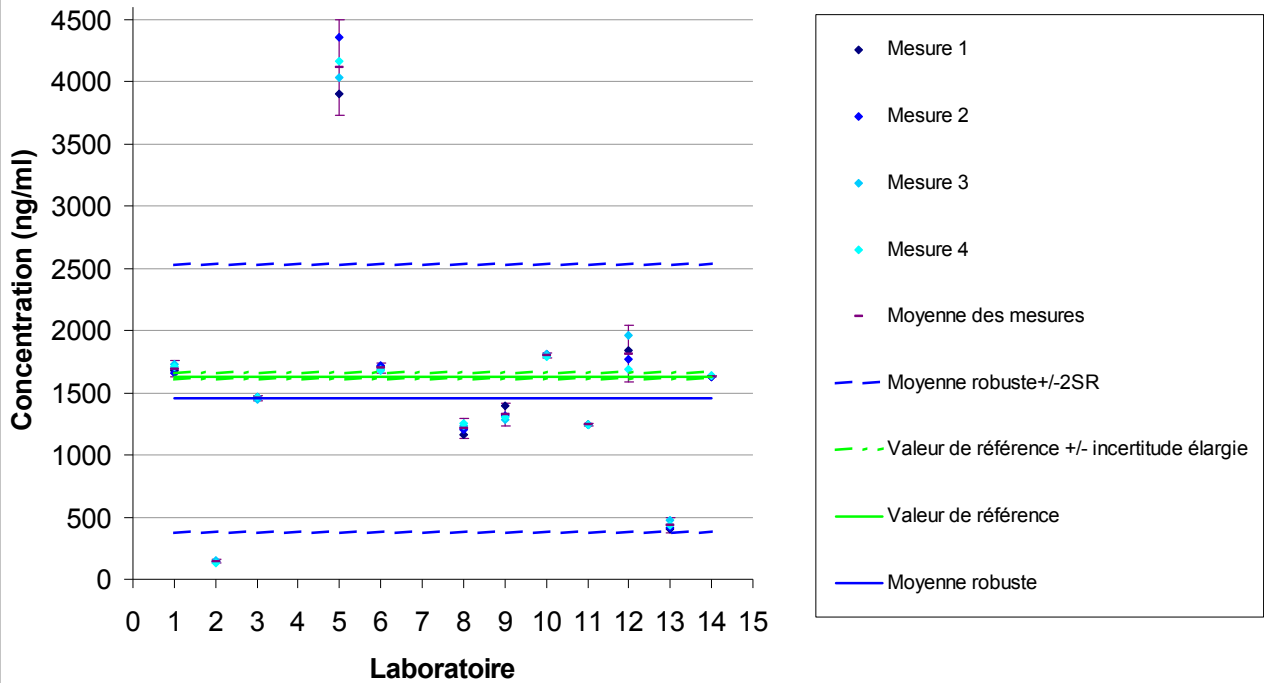
Comparaison des valeurs brutes aux valeurs certifiées pour les MRC

ETALON 1

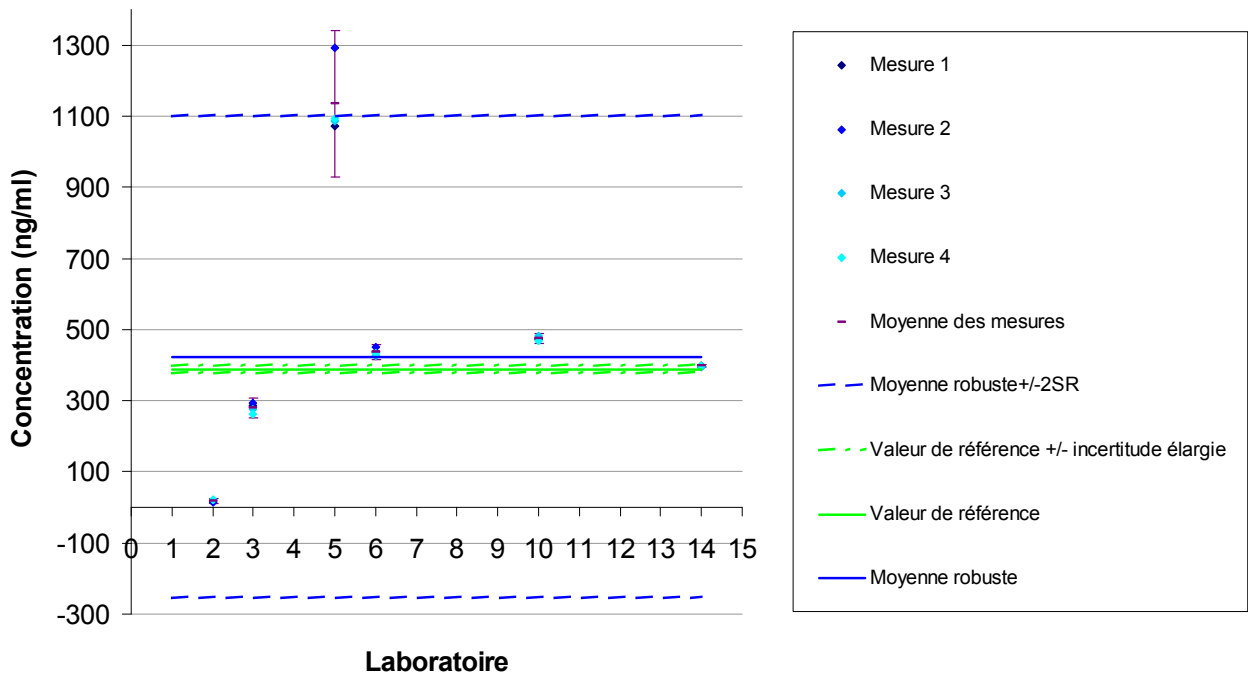
Les laboratoires ayant rendu des résultats sous la forme « < LD » n'apparaissent pas sur les graphiques.



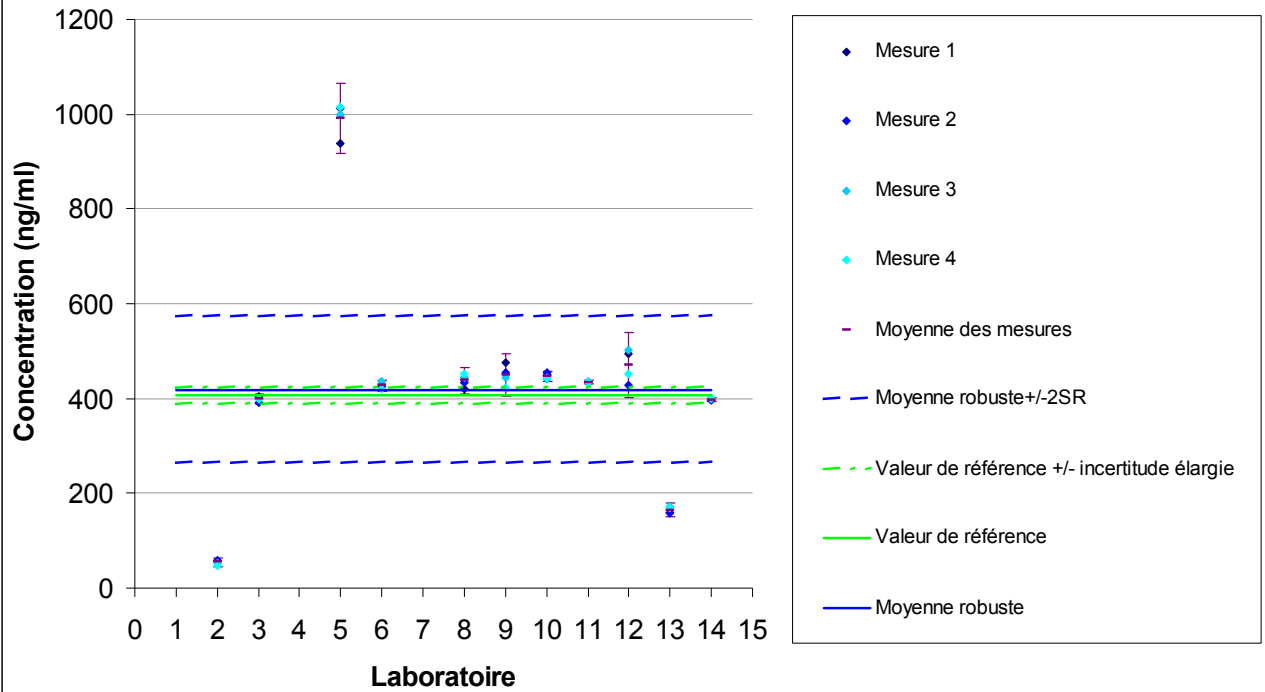
**Solution 1 : Benzo(b)fluoranthène
+Benzo(j)fluoranthène+Benzo(k)fluoranthène**



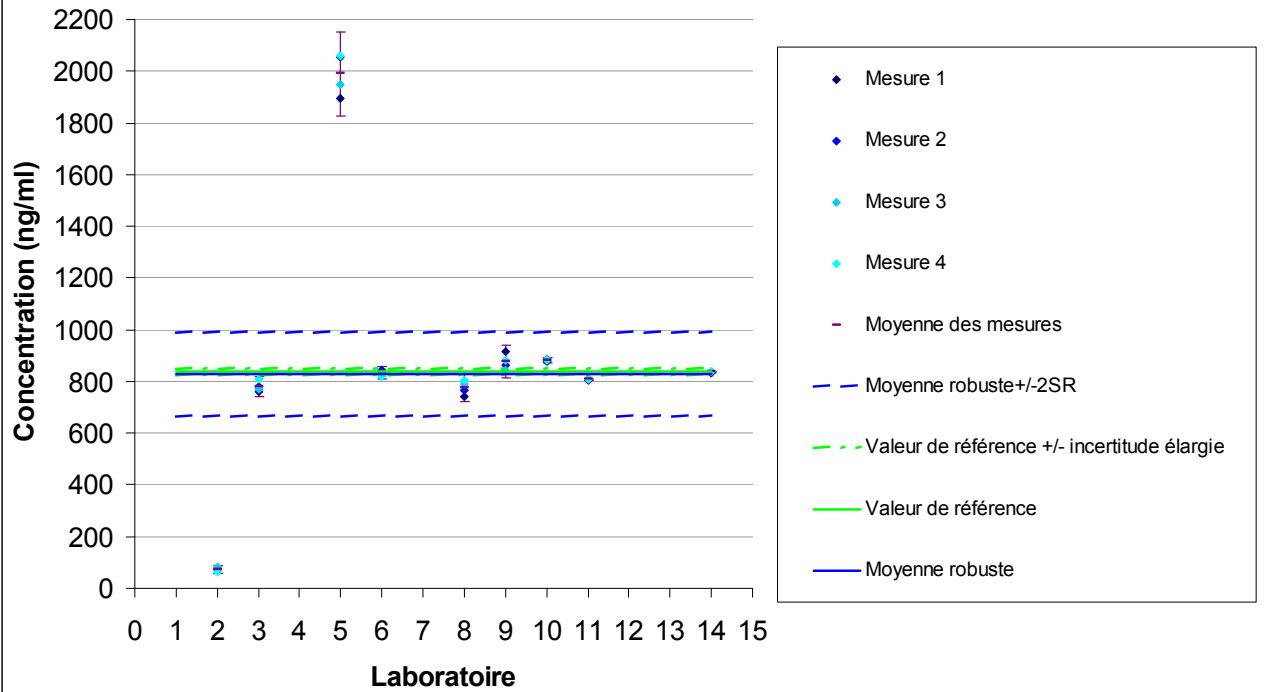
Solution 1 : Benzo(j)fluoranthène

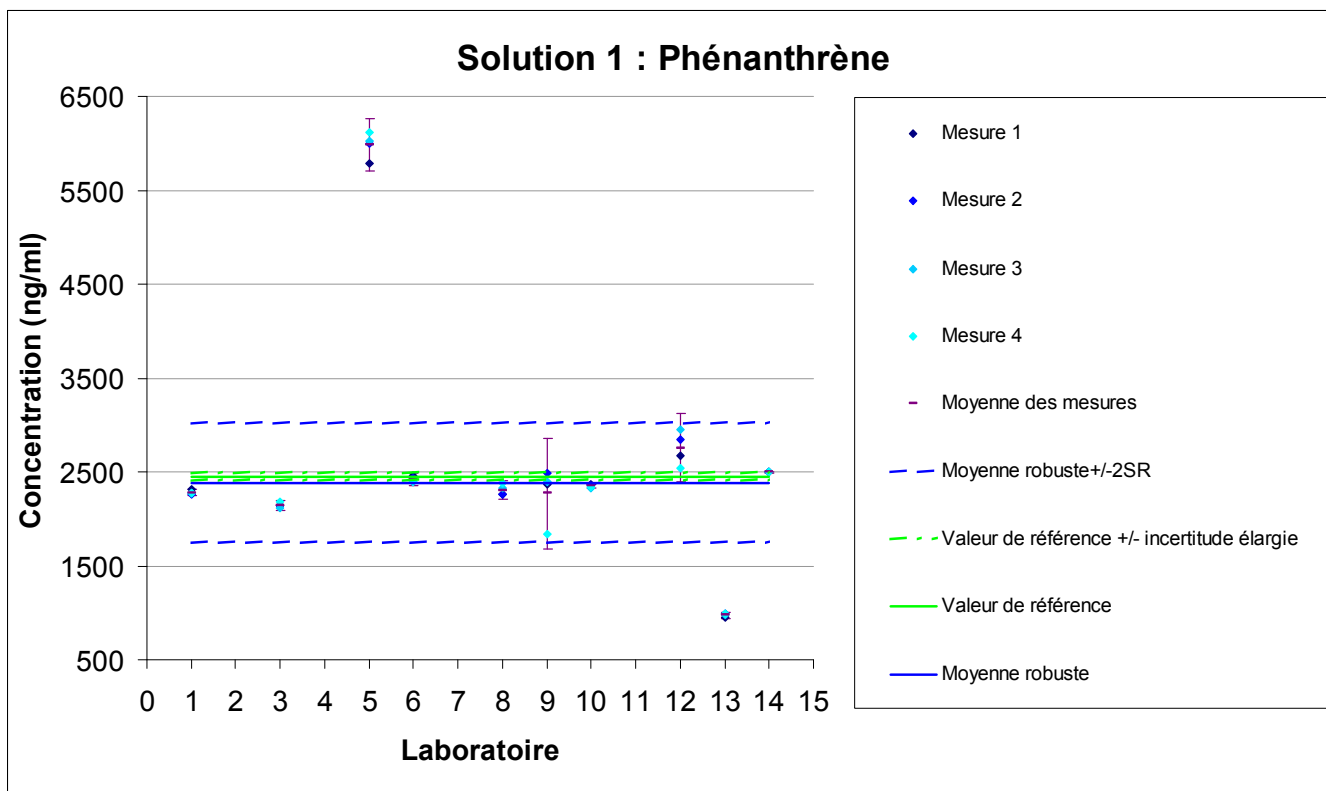
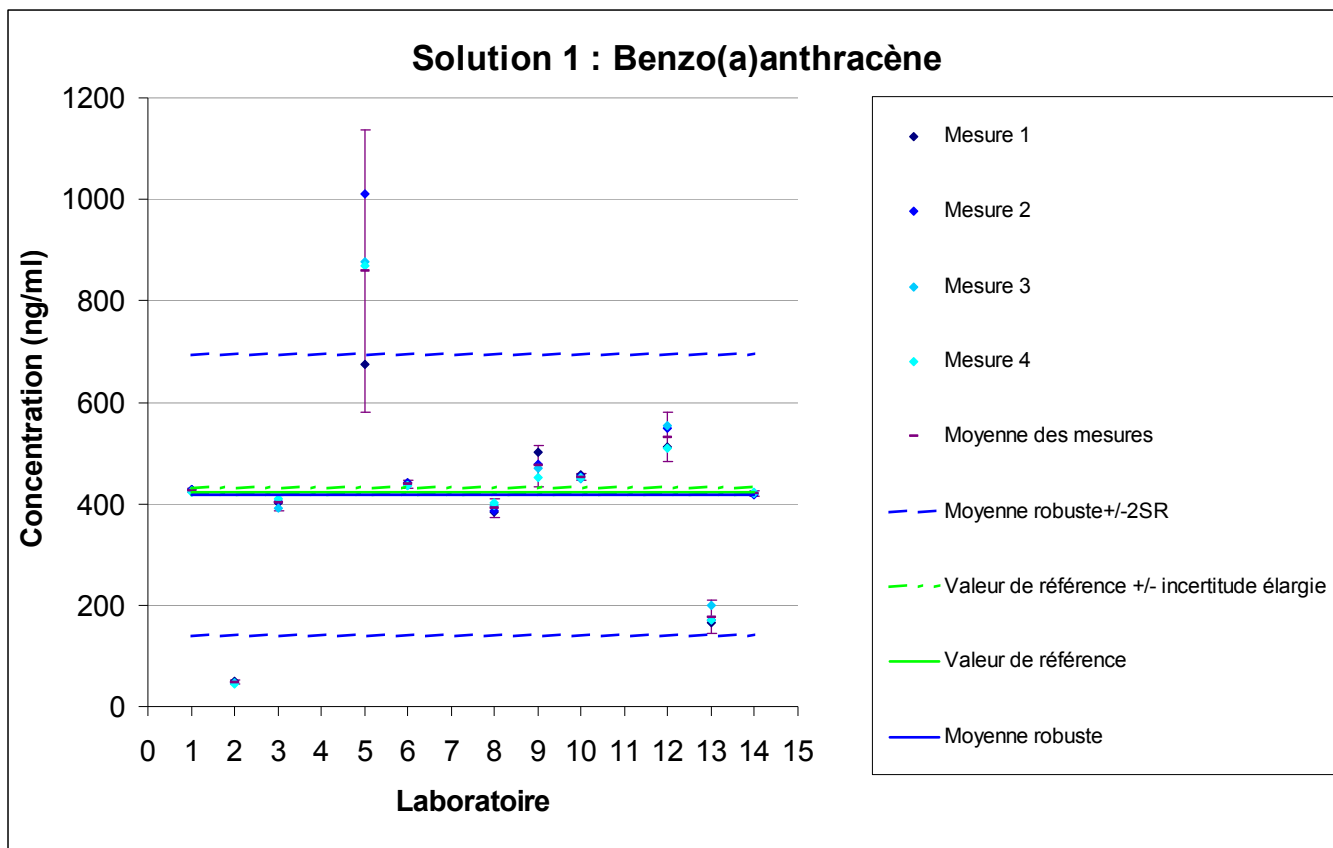


Solution 1 : Benzo(k)fluoranthène



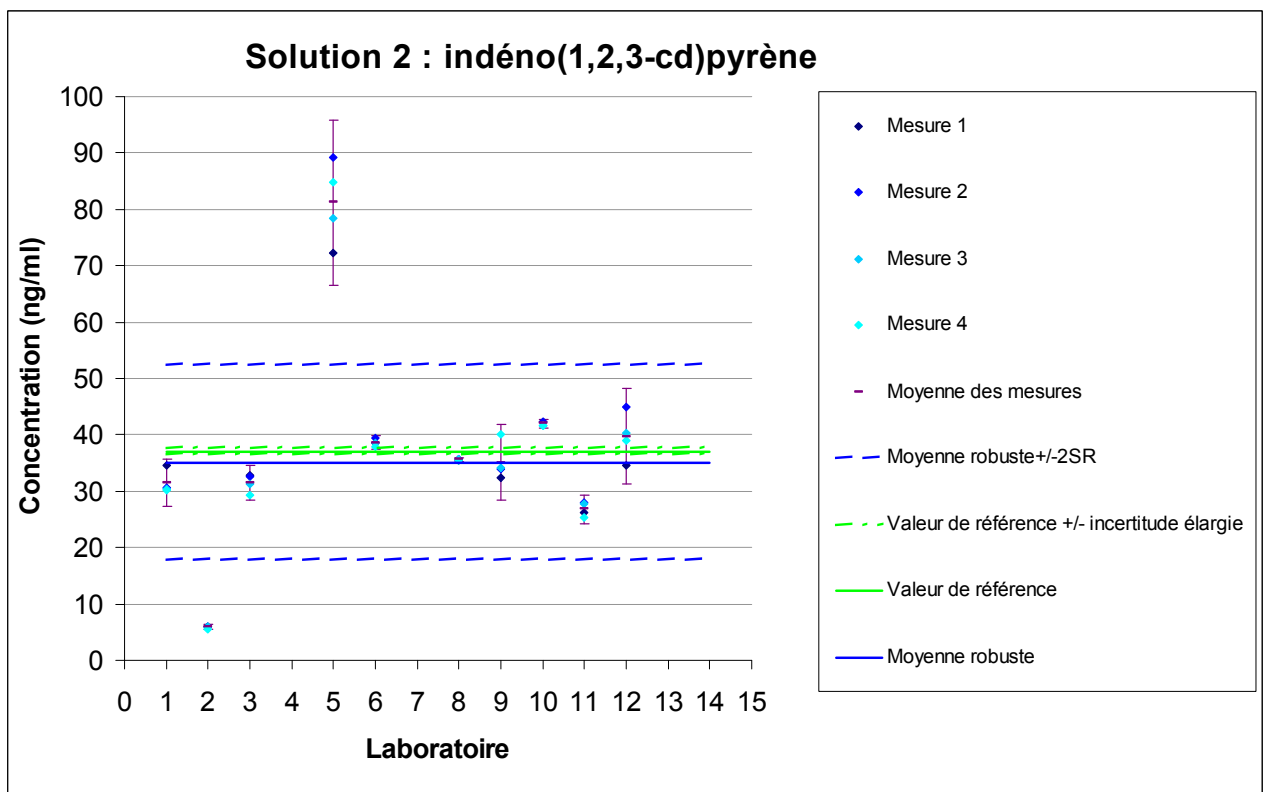
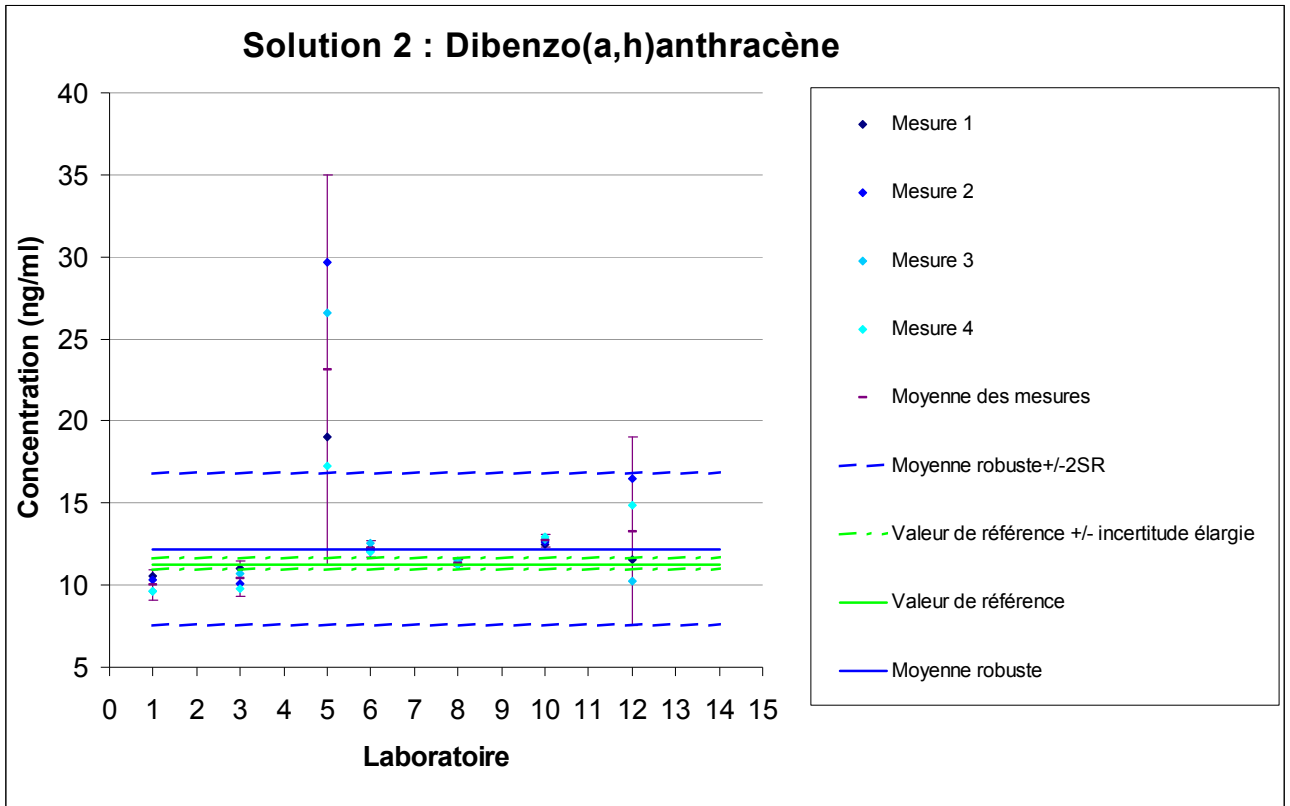
Solution 1 : Benzo(b)fluoranthène

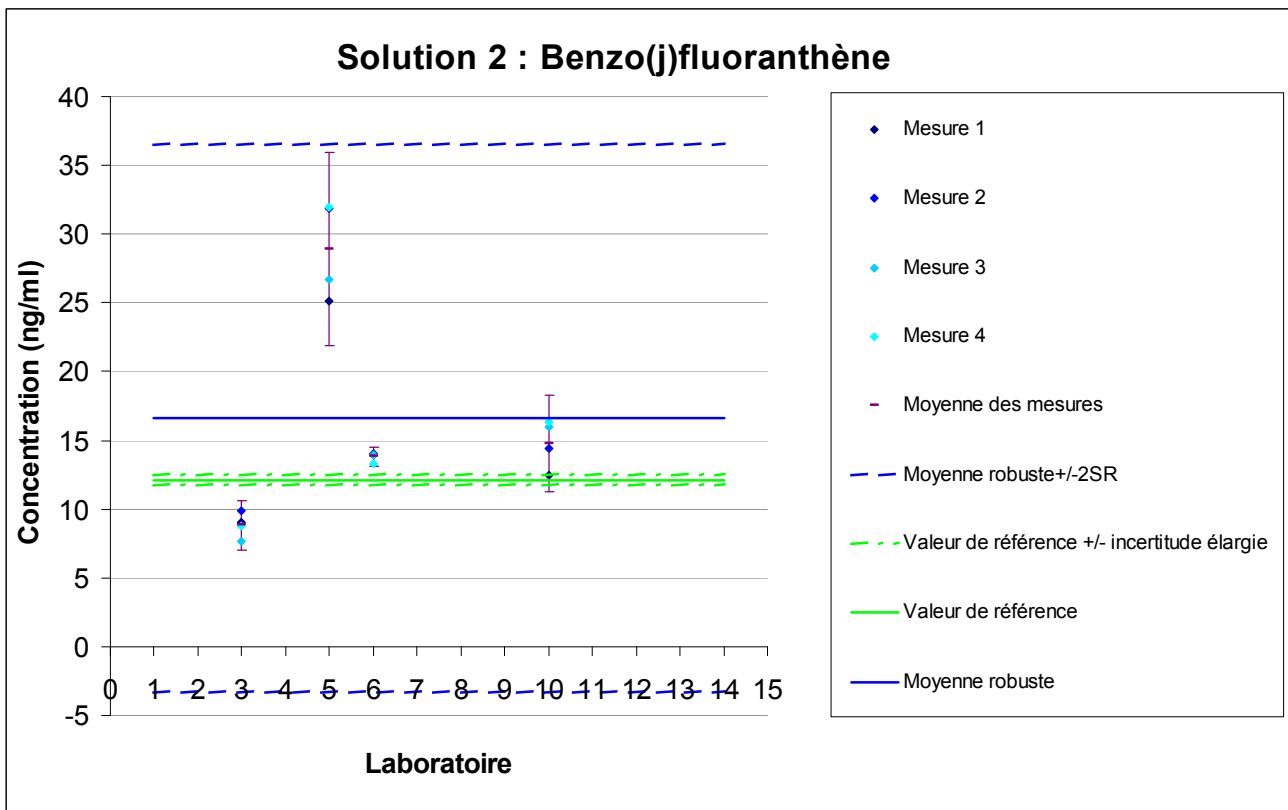
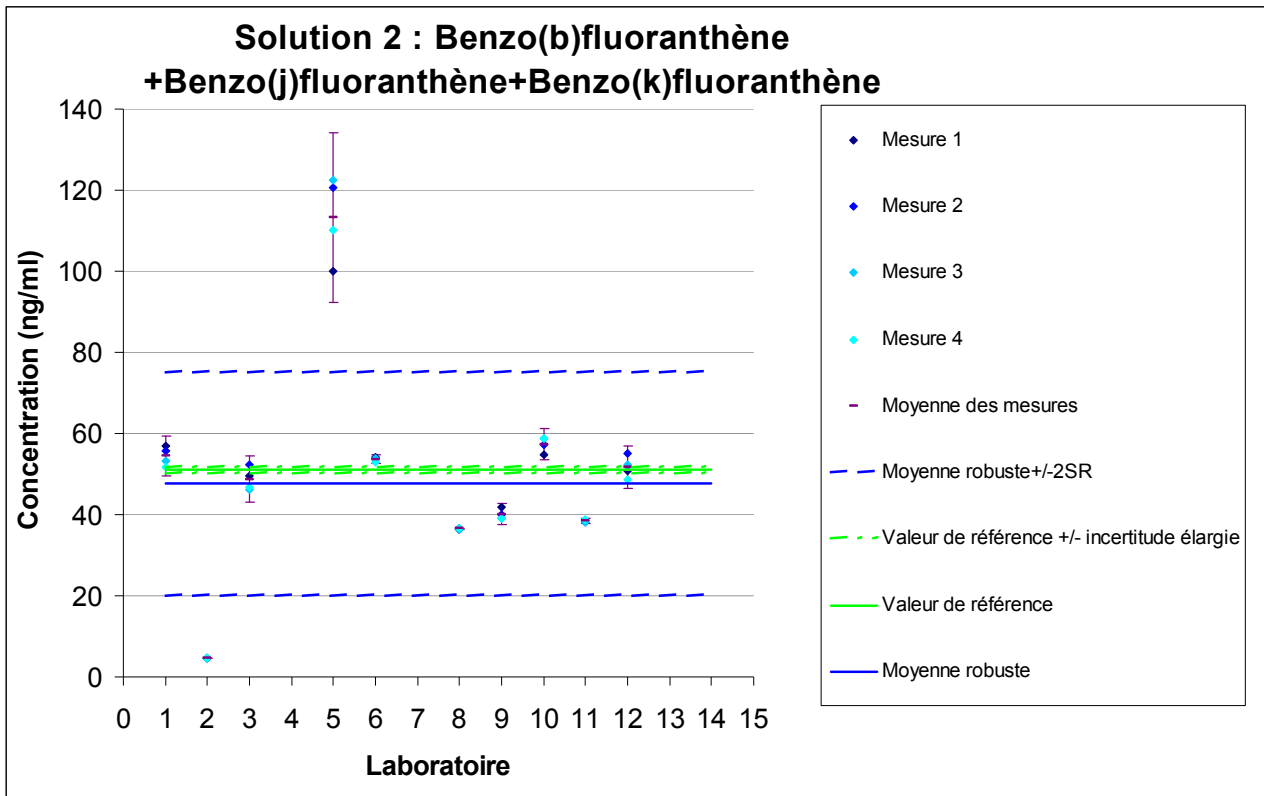


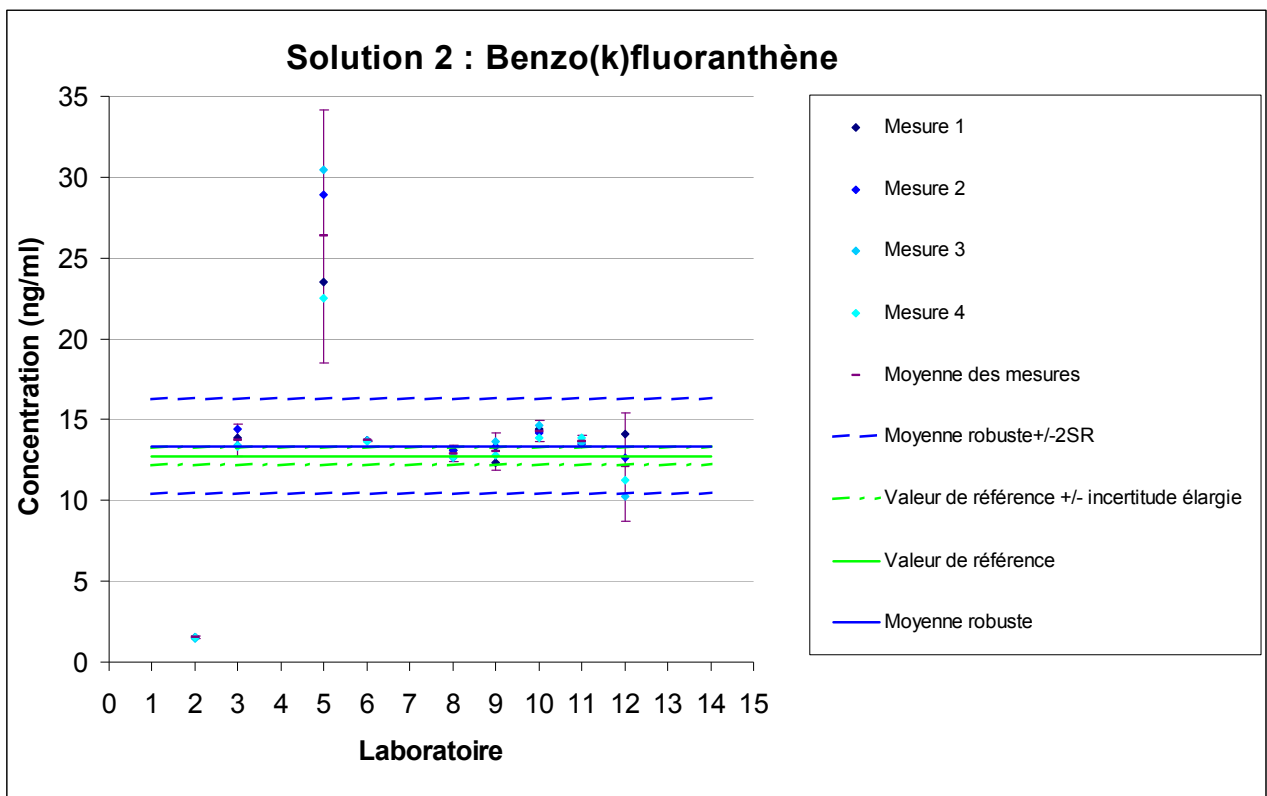
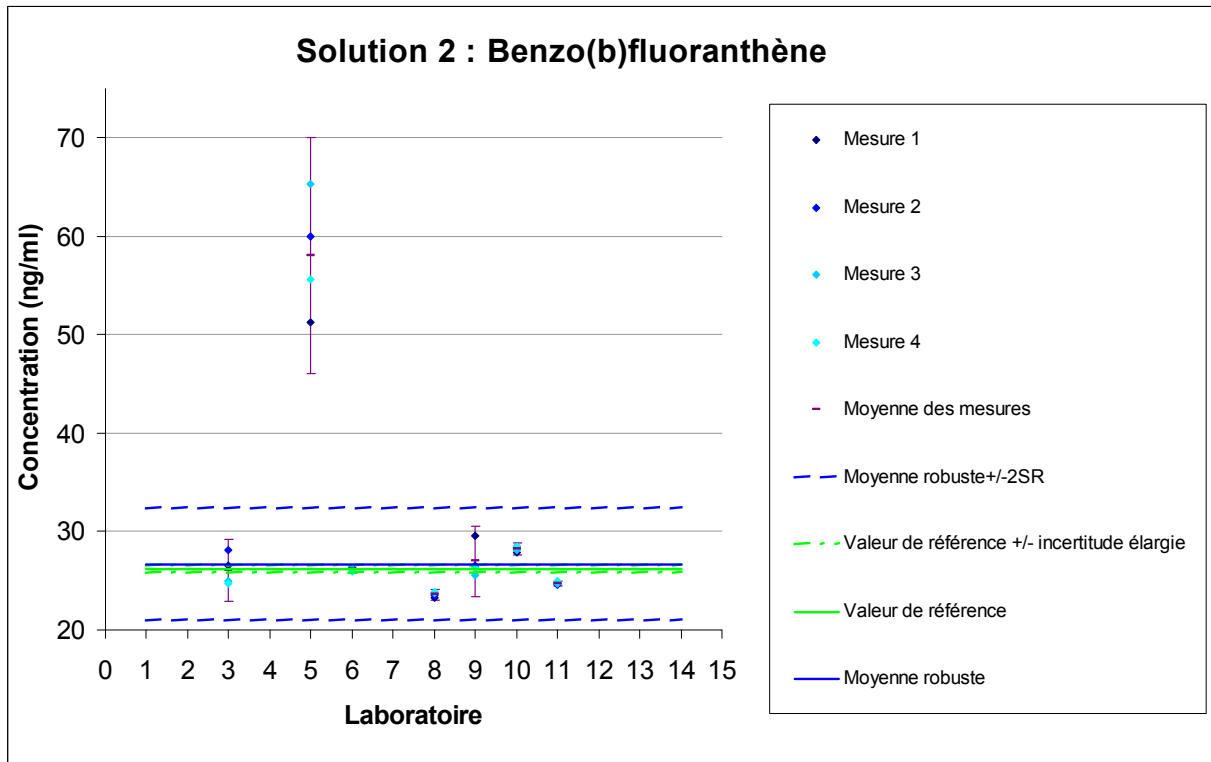


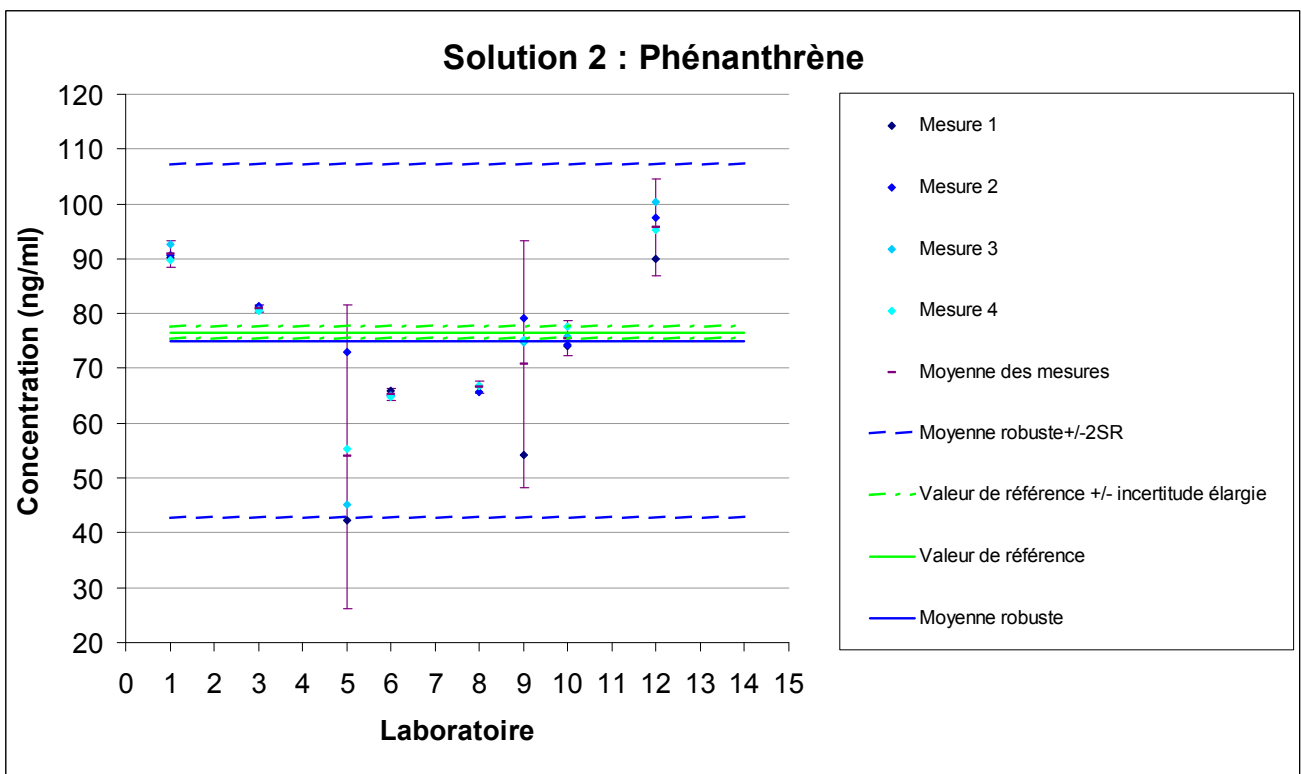
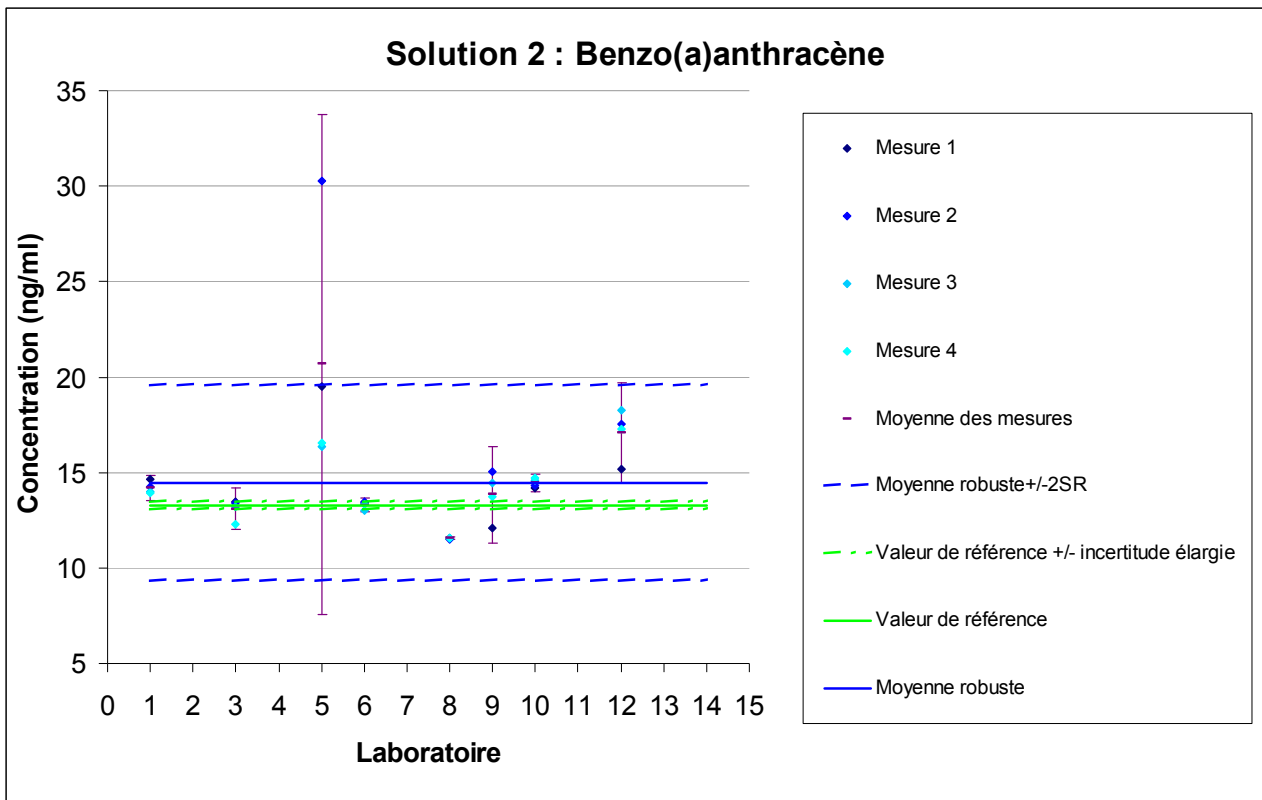
ETALON 2

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



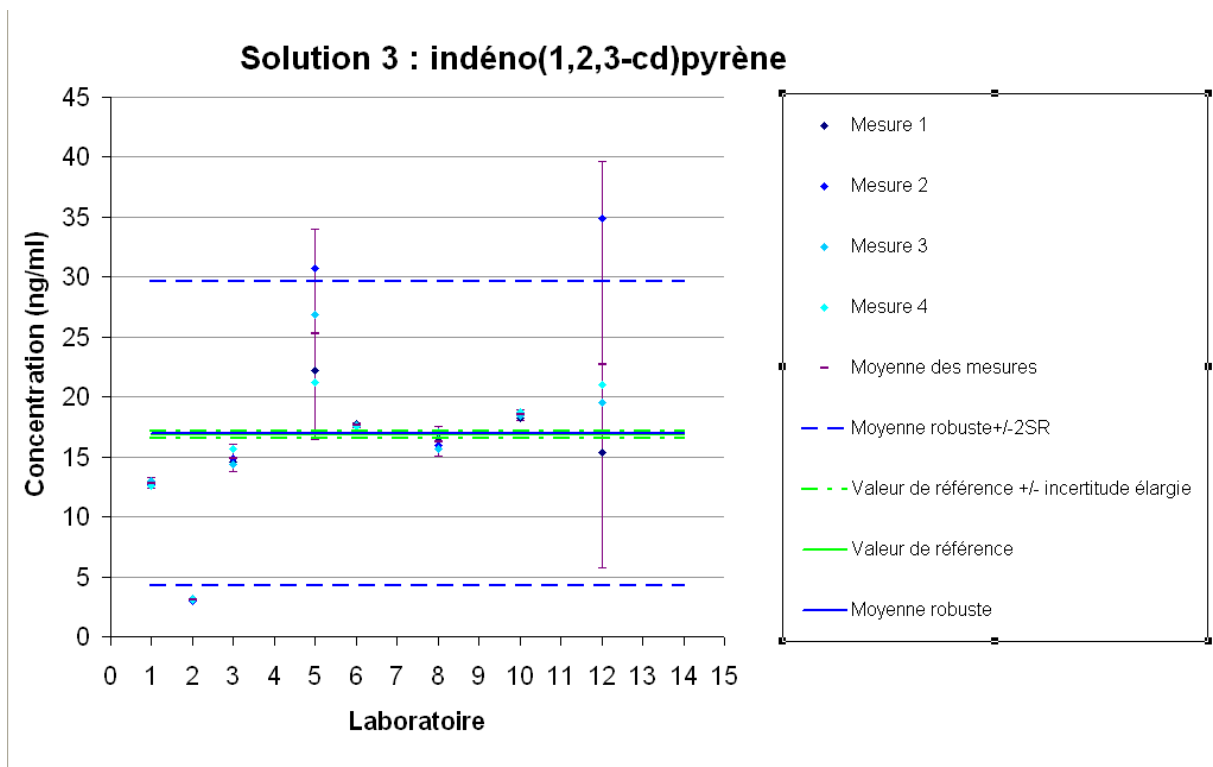
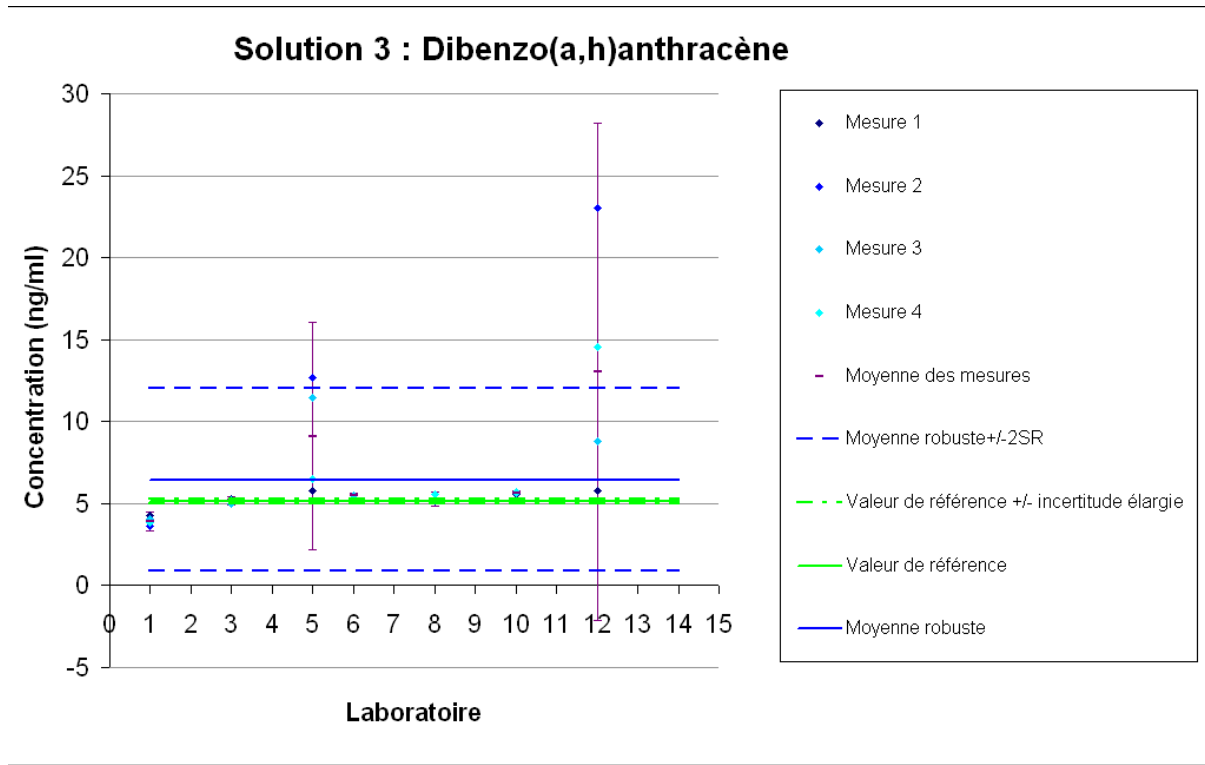


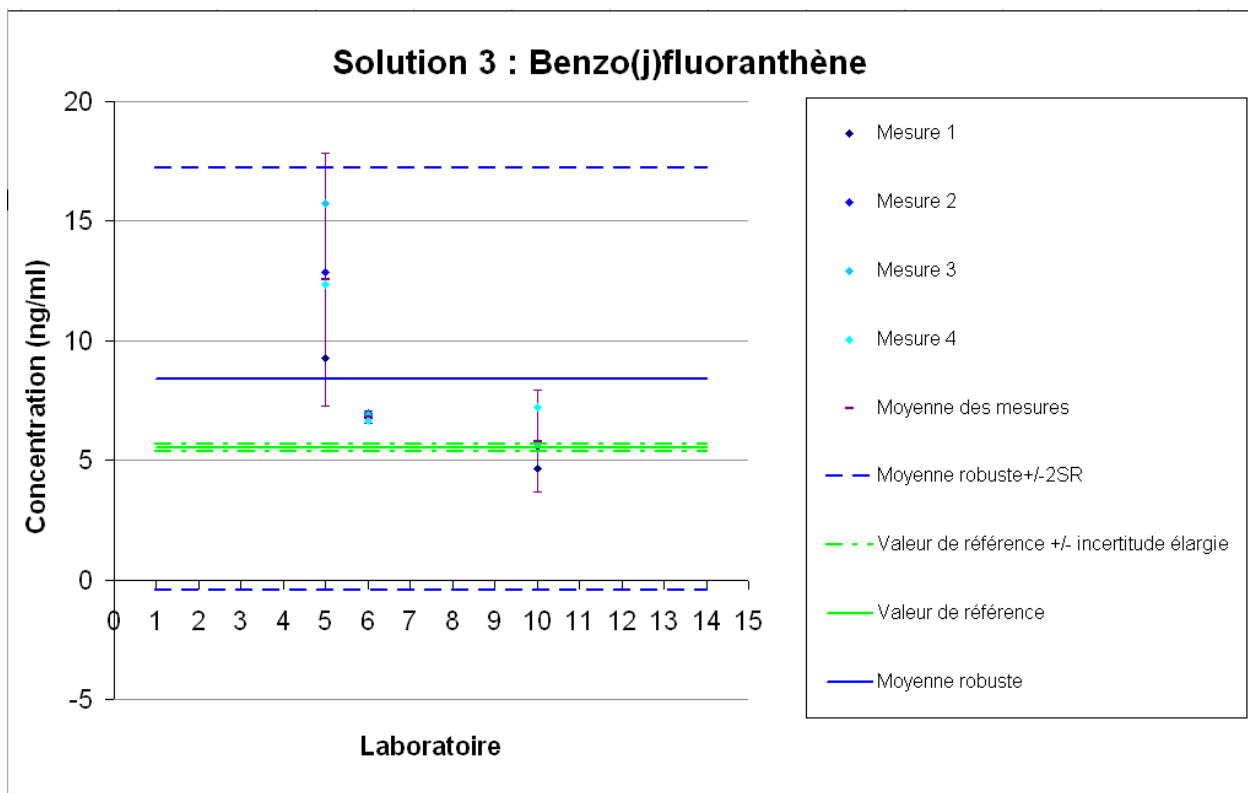
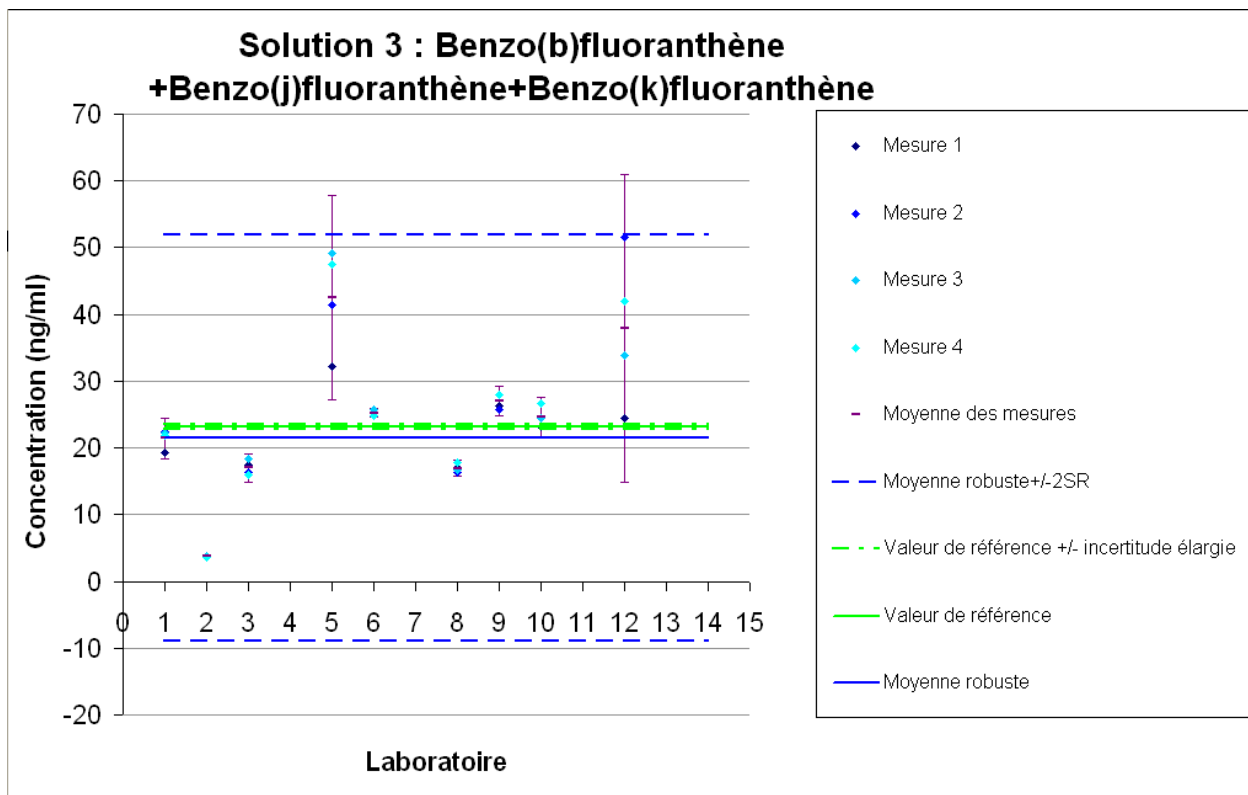




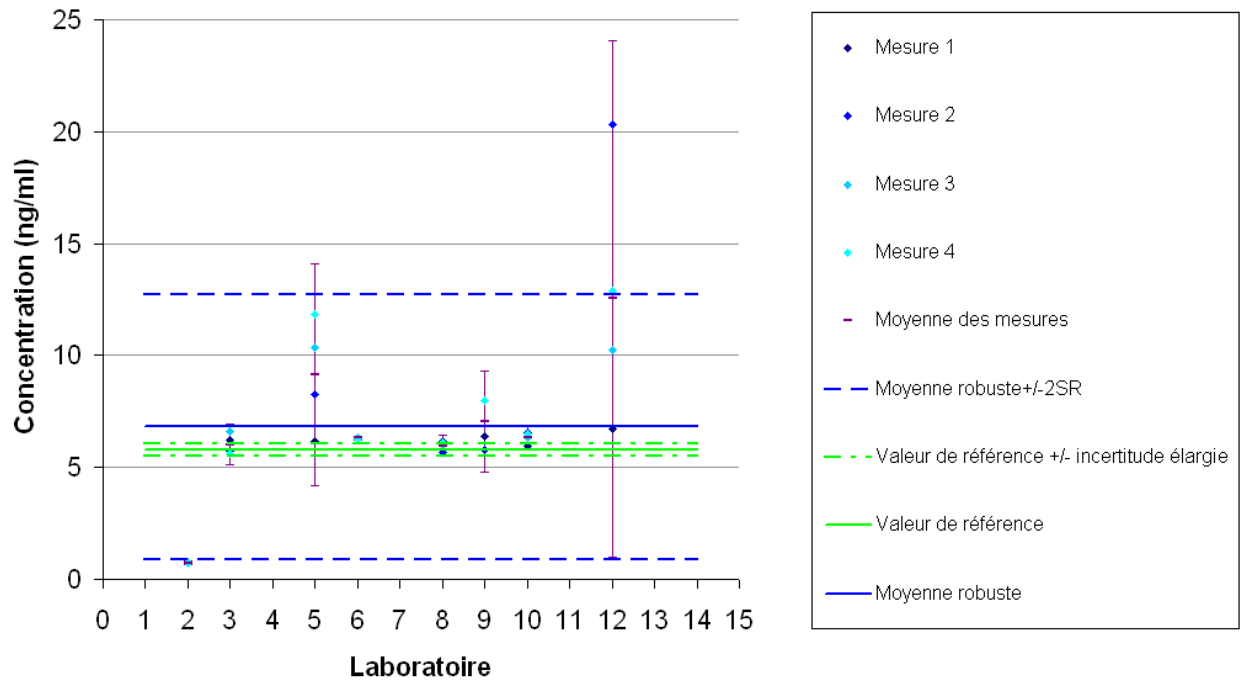
ETALON 3

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

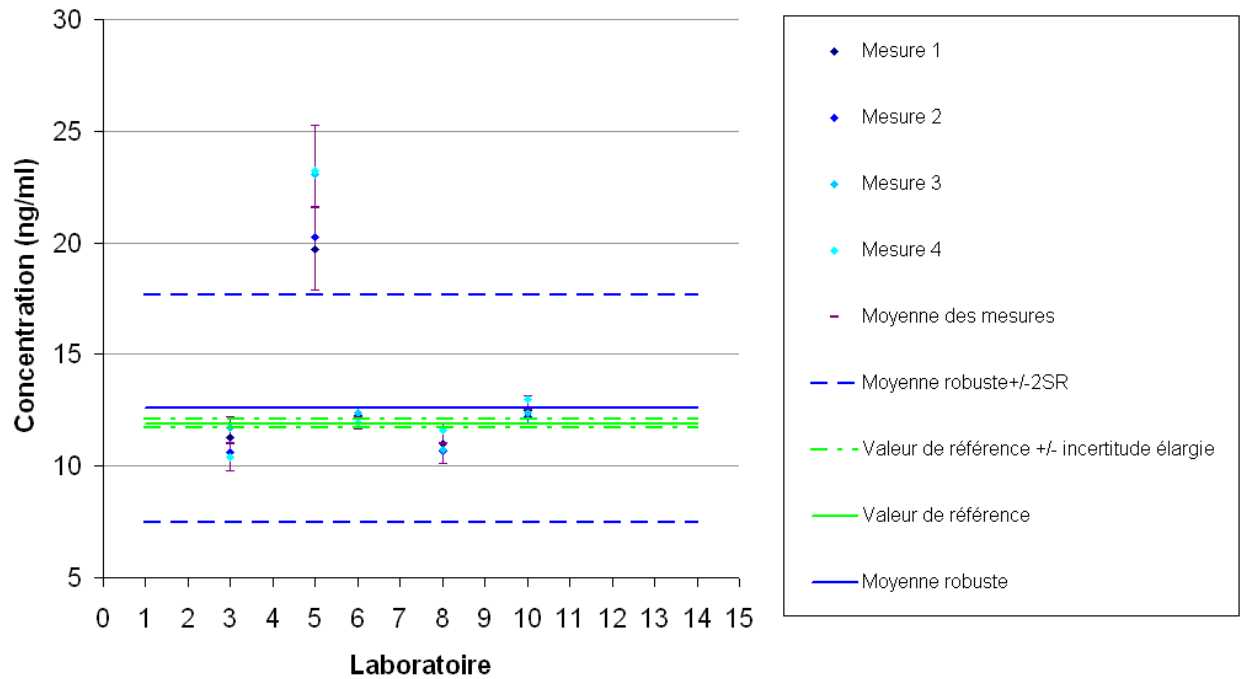


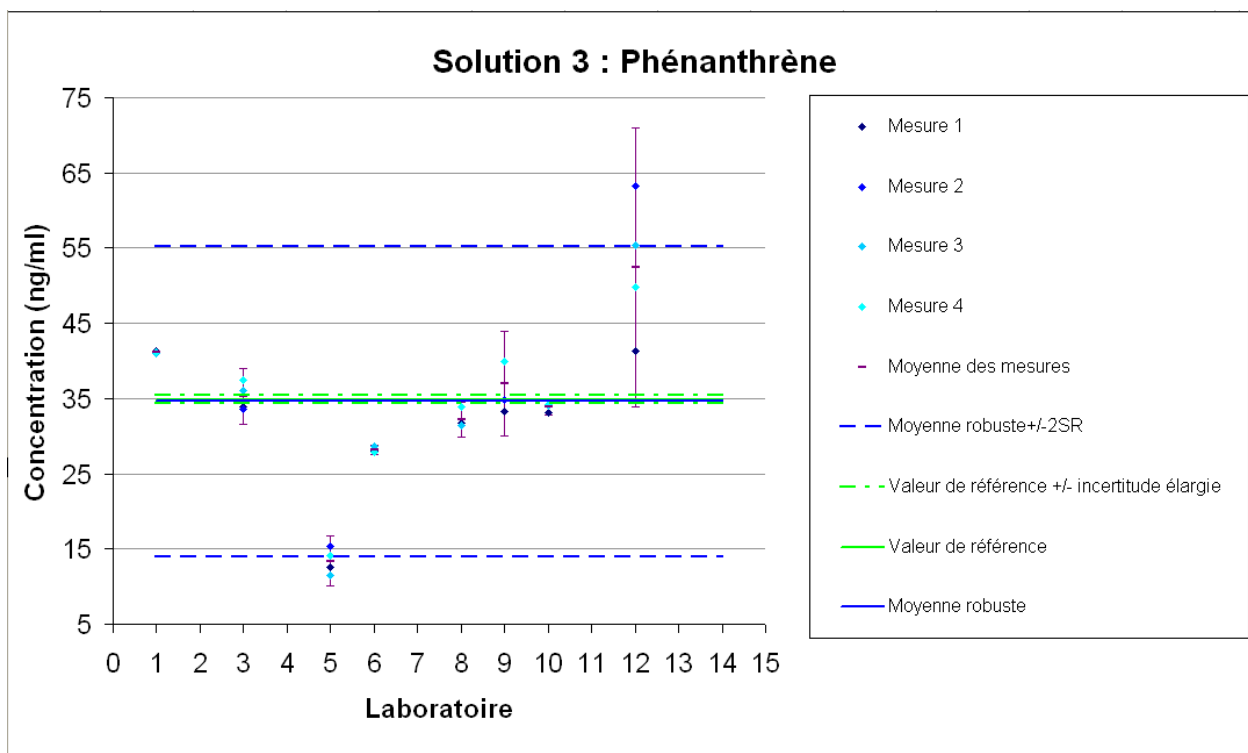
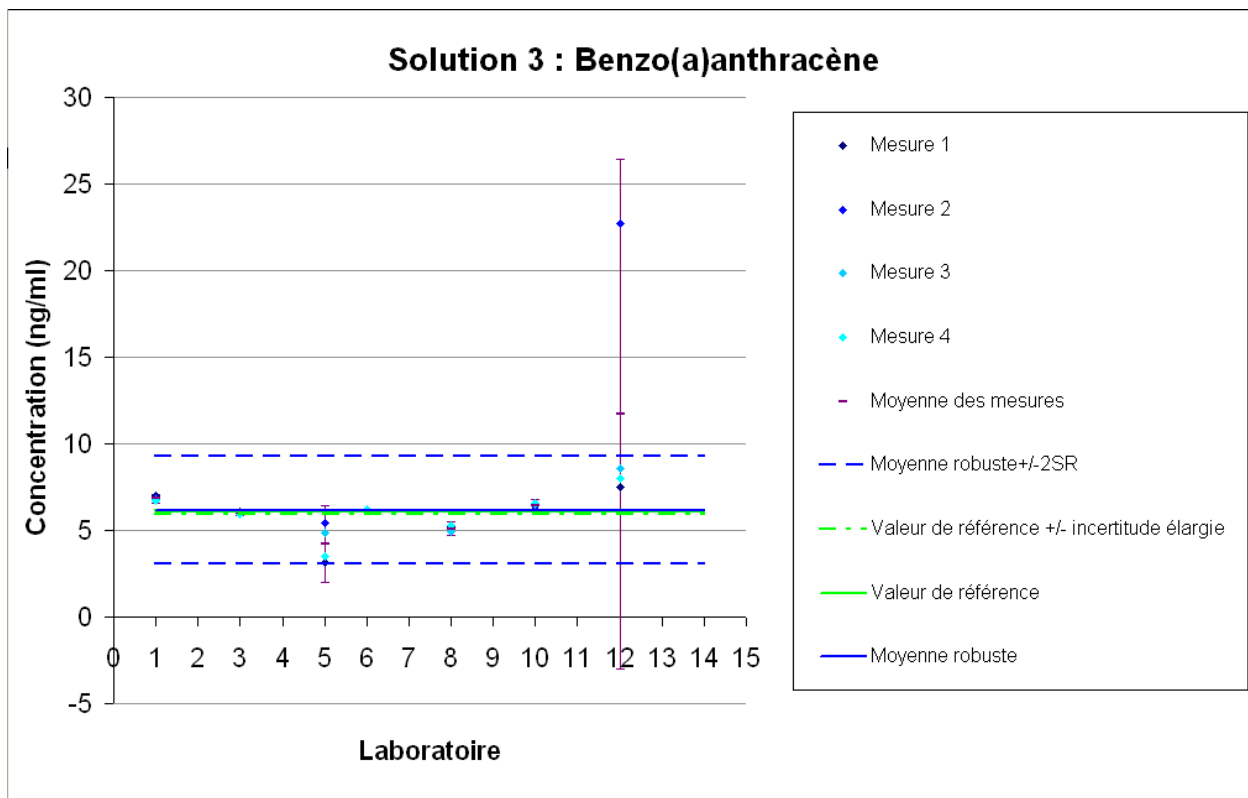


Solution 3 : Benzo(k)fluoranthène



Solution 3 : Benzo(b)fluoranthène

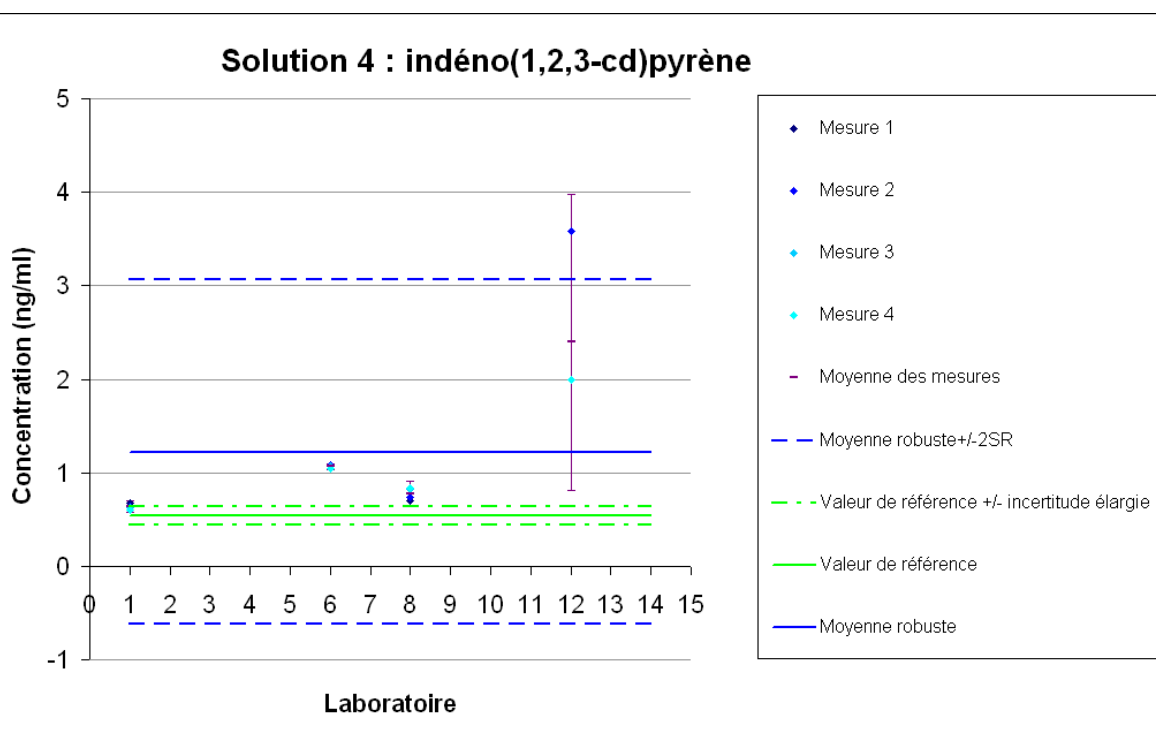
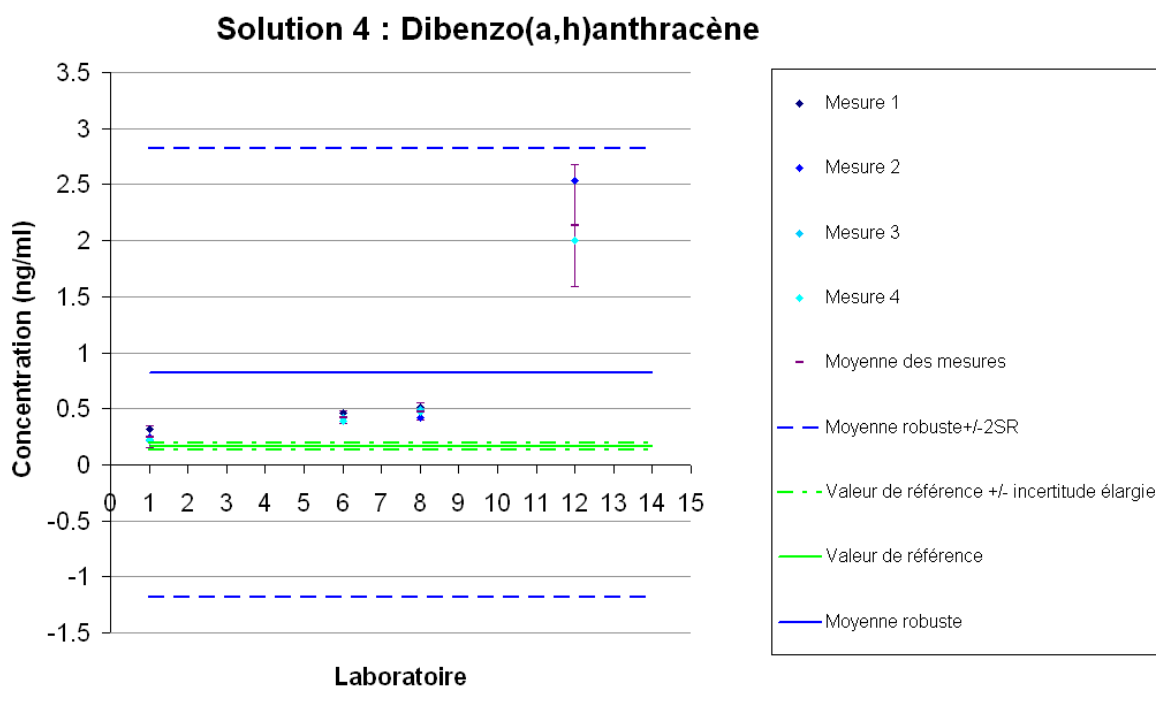


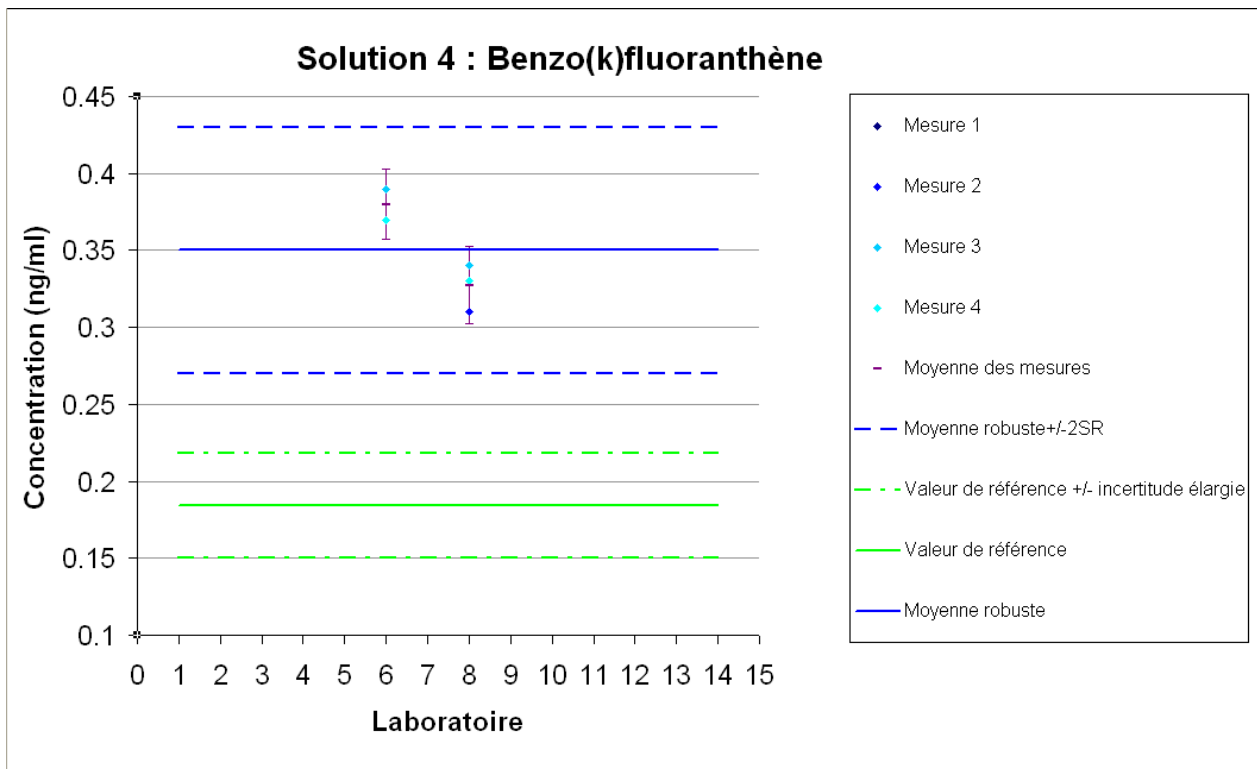
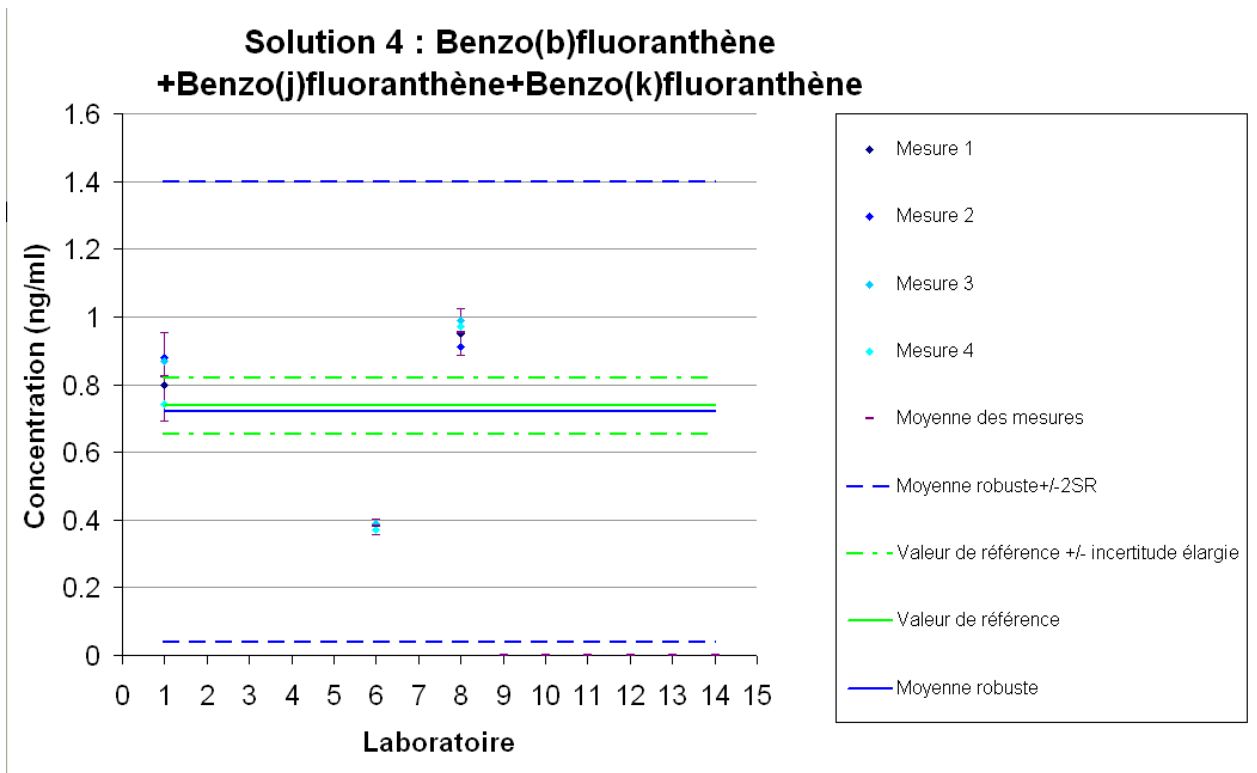


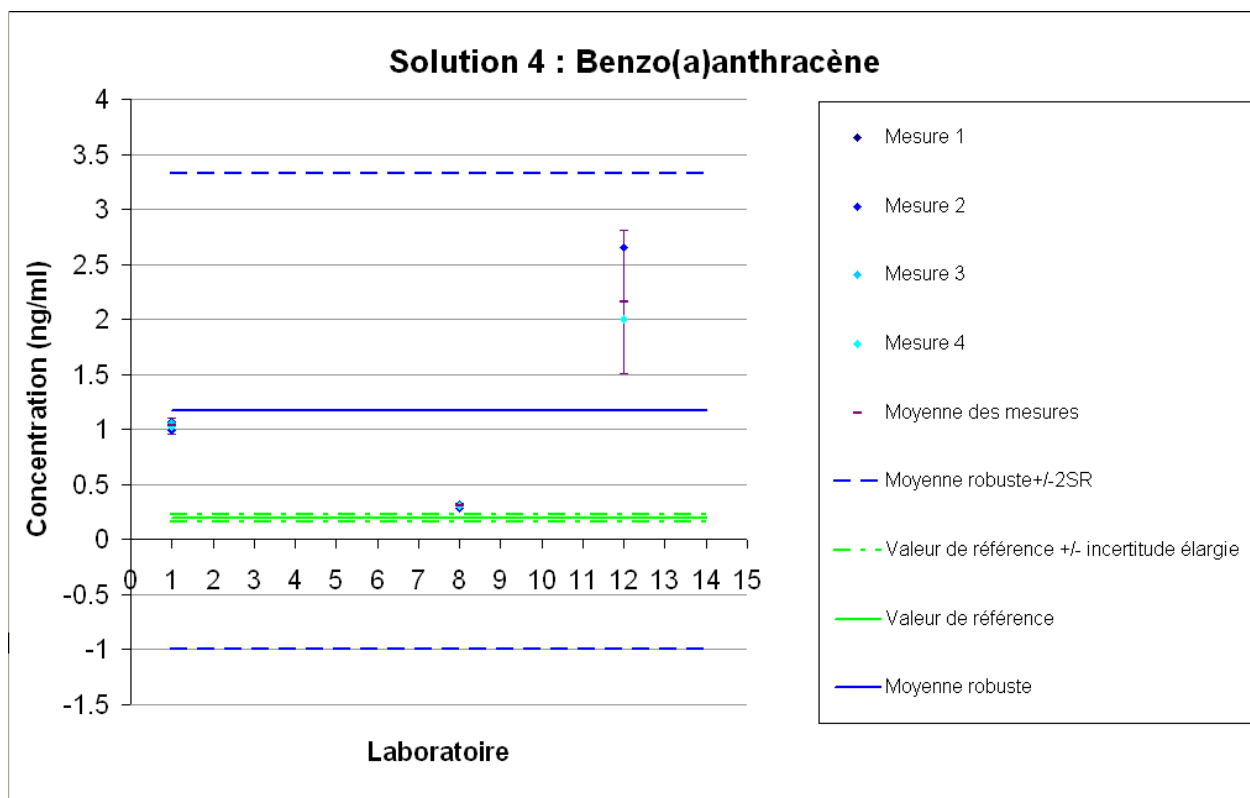
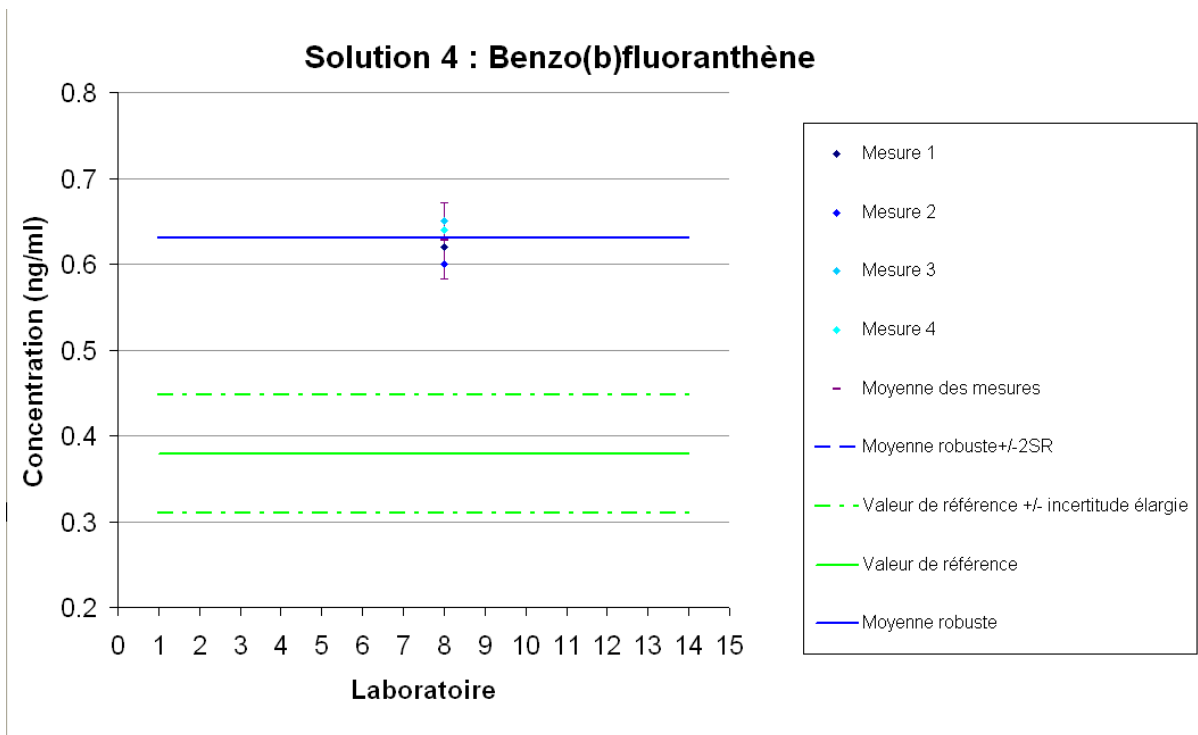
ETALON 4

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

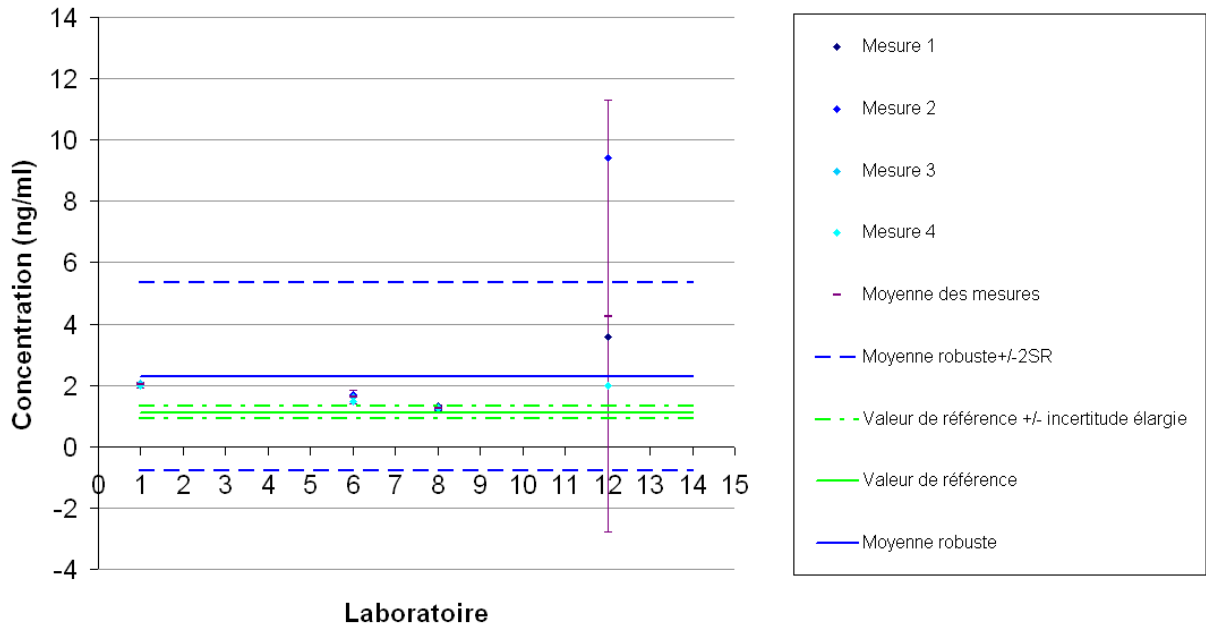
Tous les laboratoires ayant rendus des résultats figurent sur les graphes







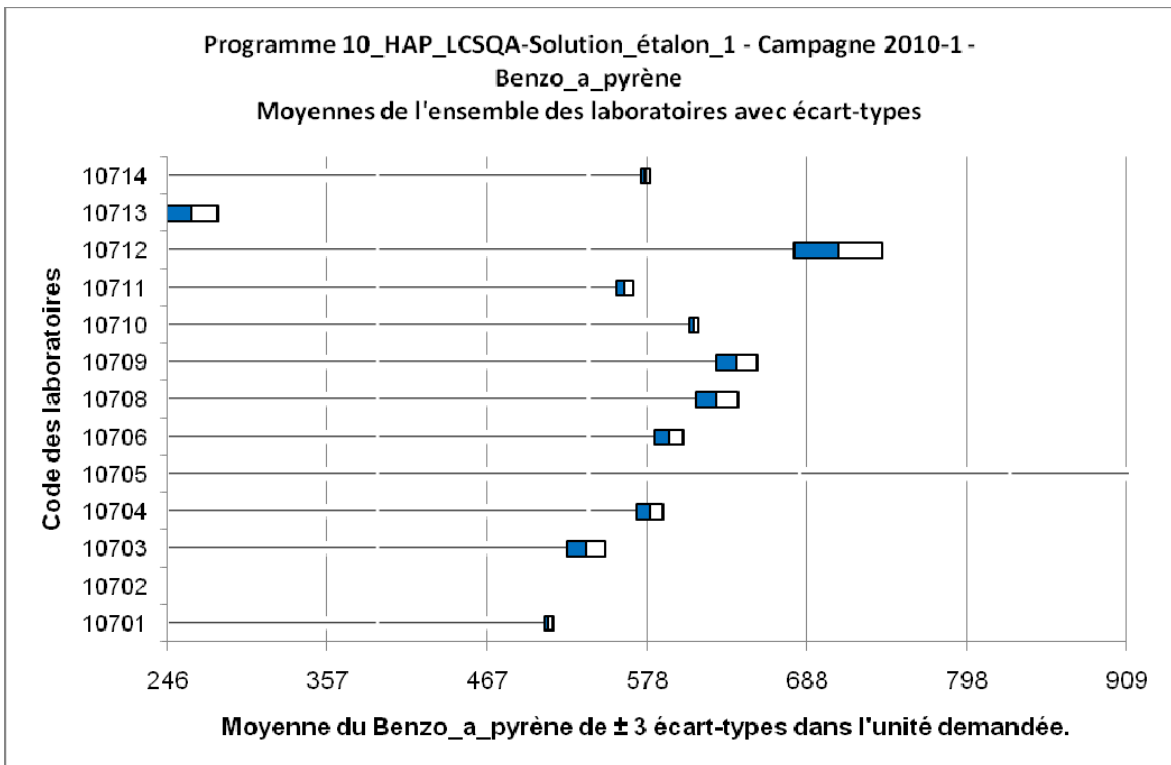
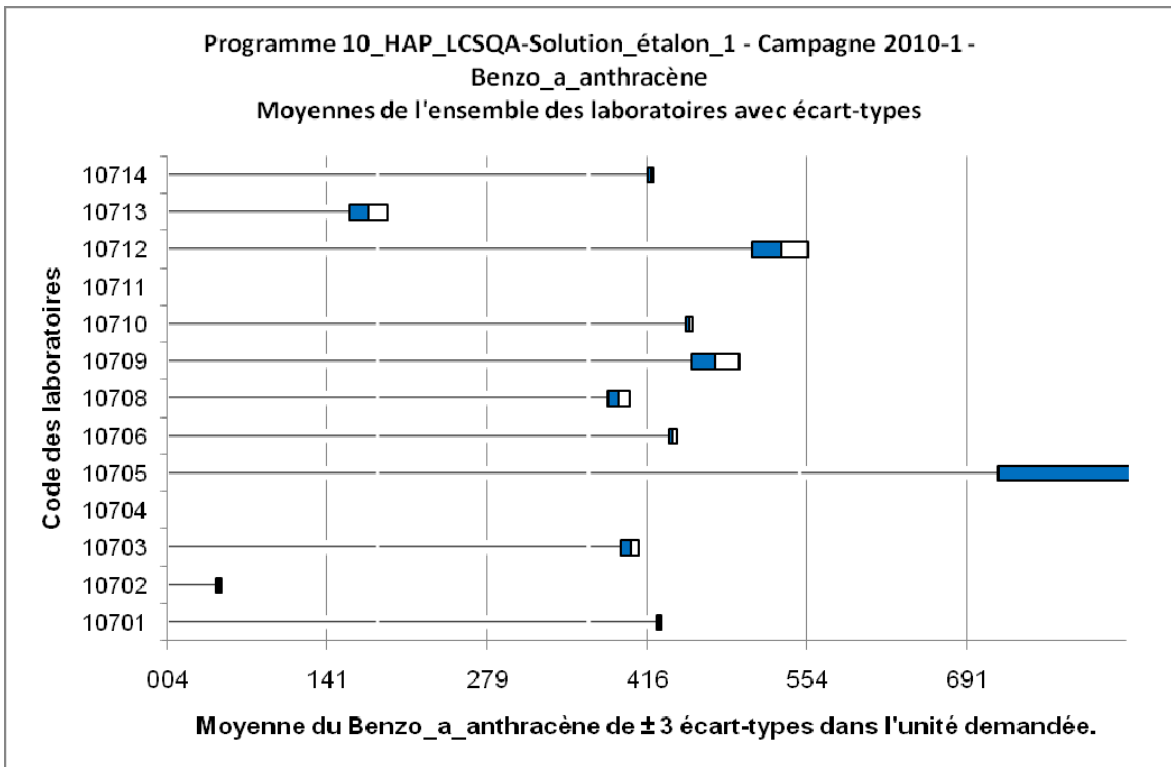
Solution 4 : Phénanthrène

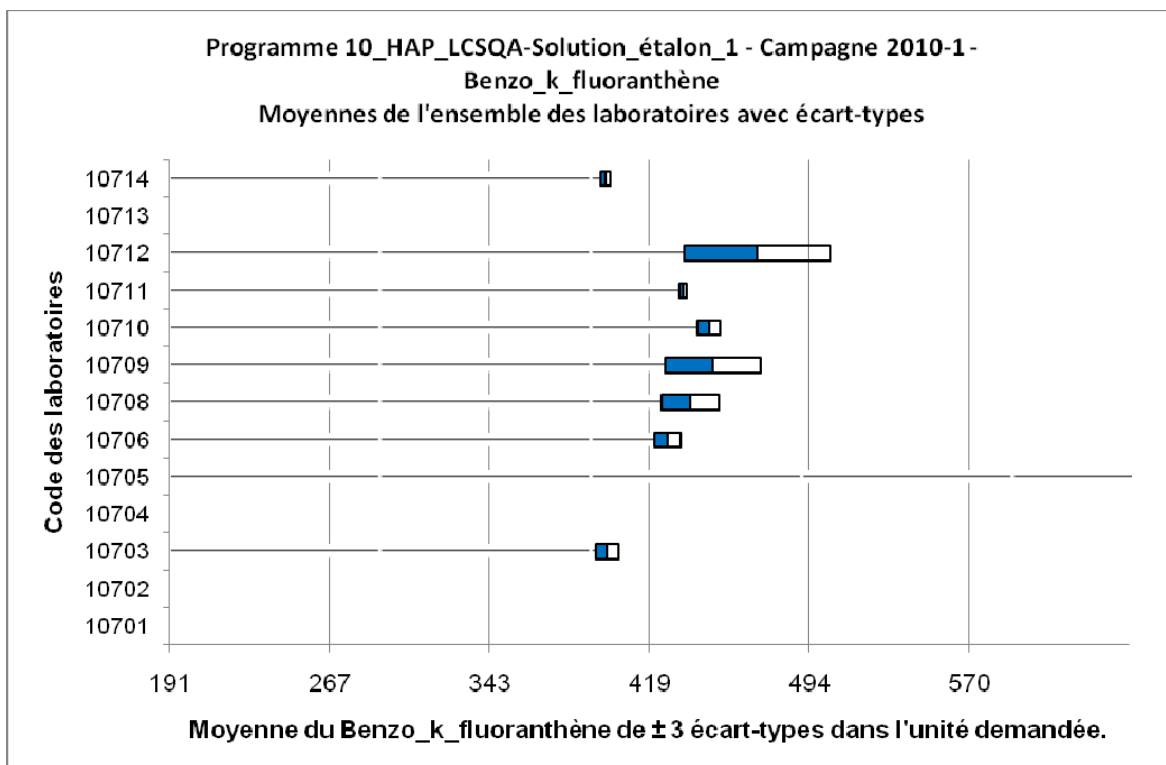
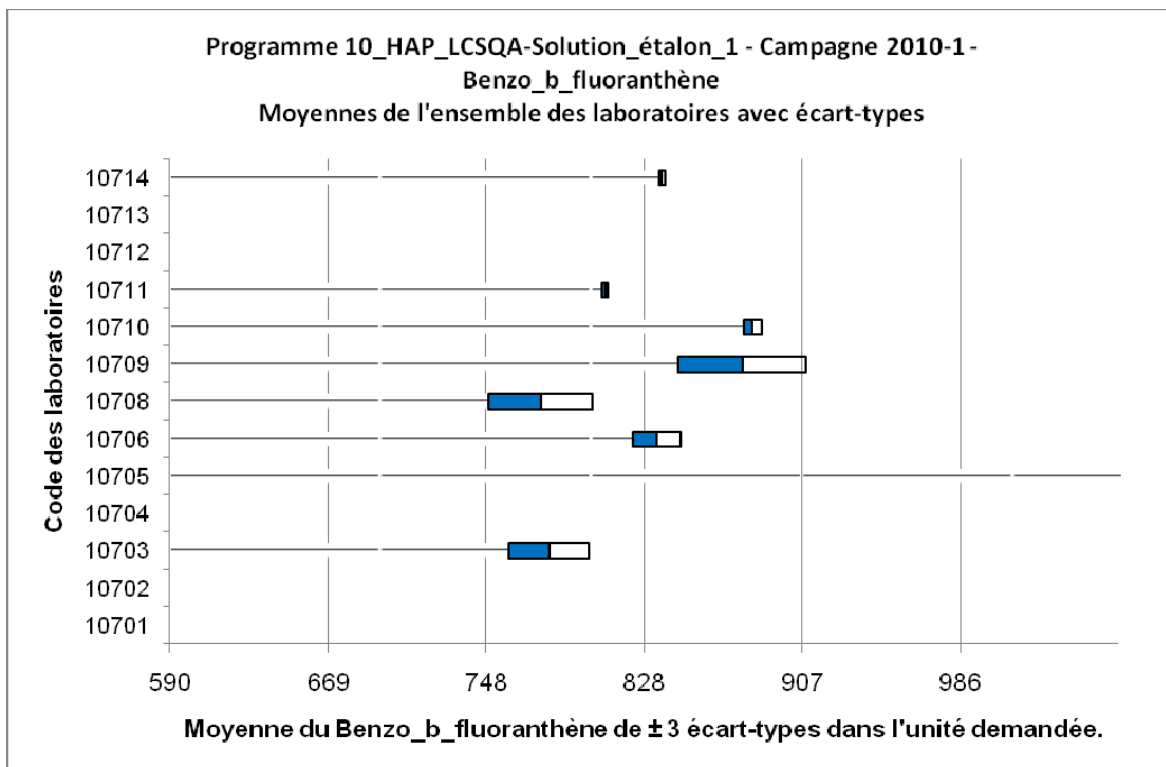


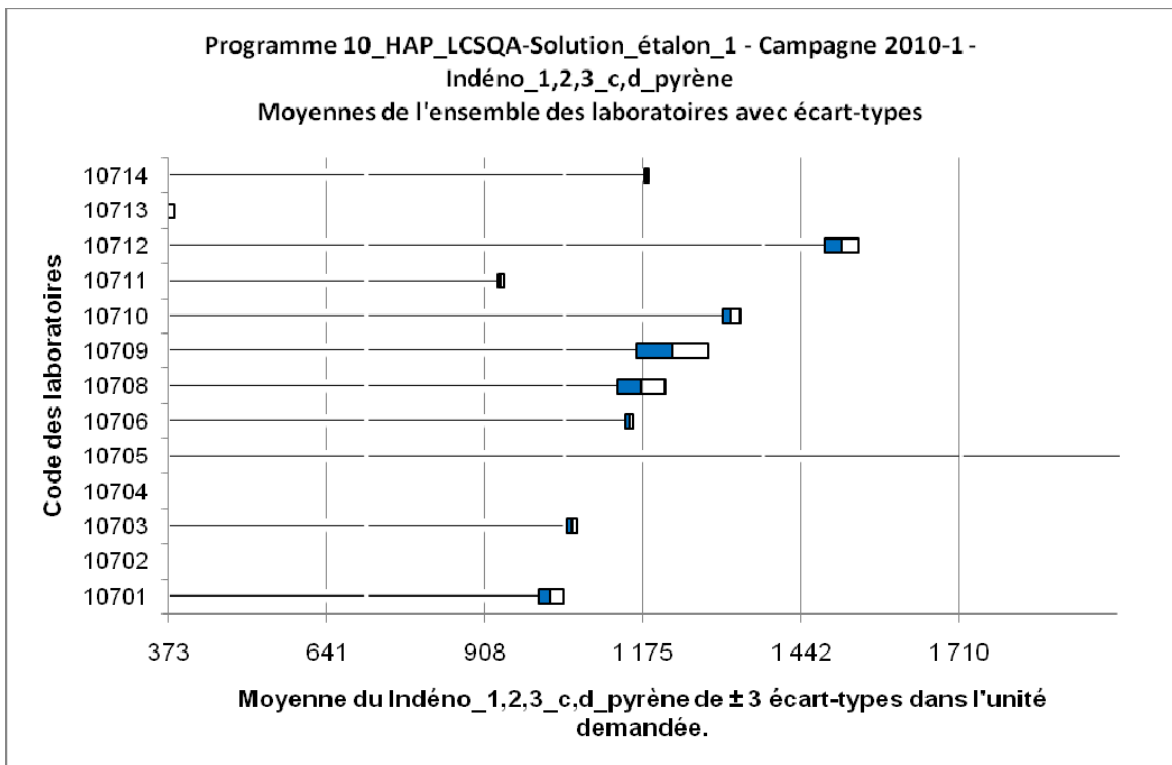
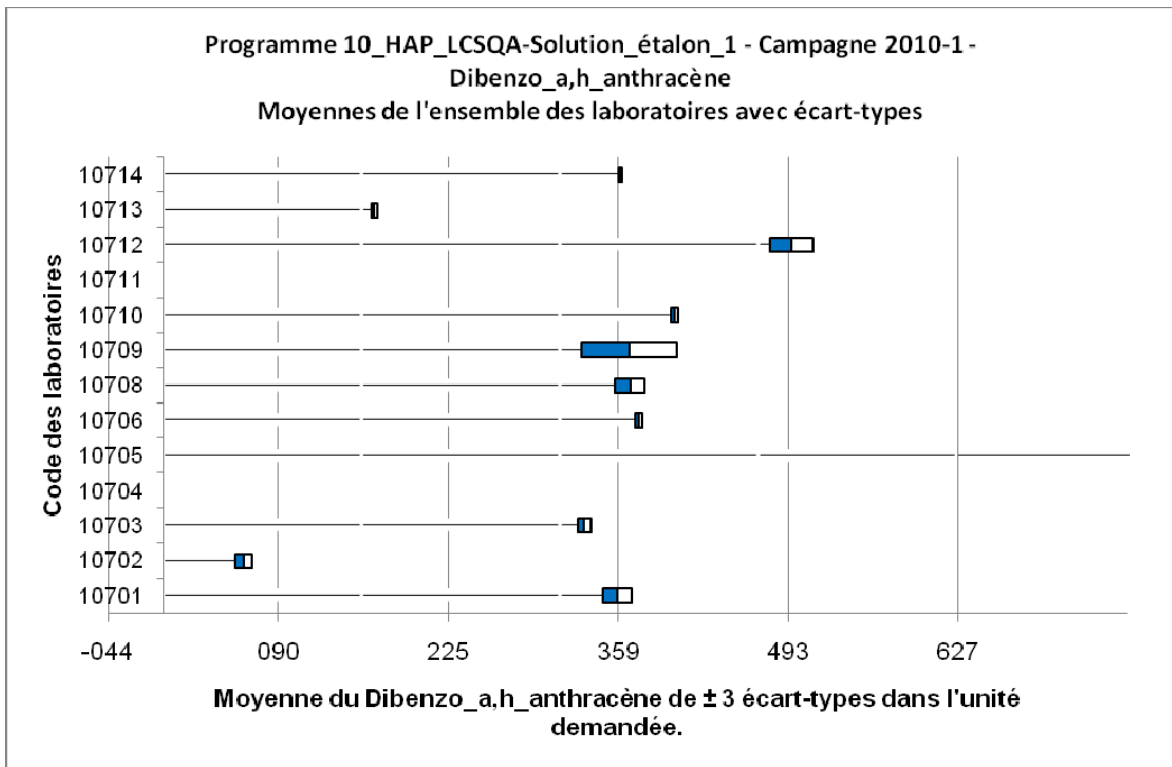
ANNEXE 7

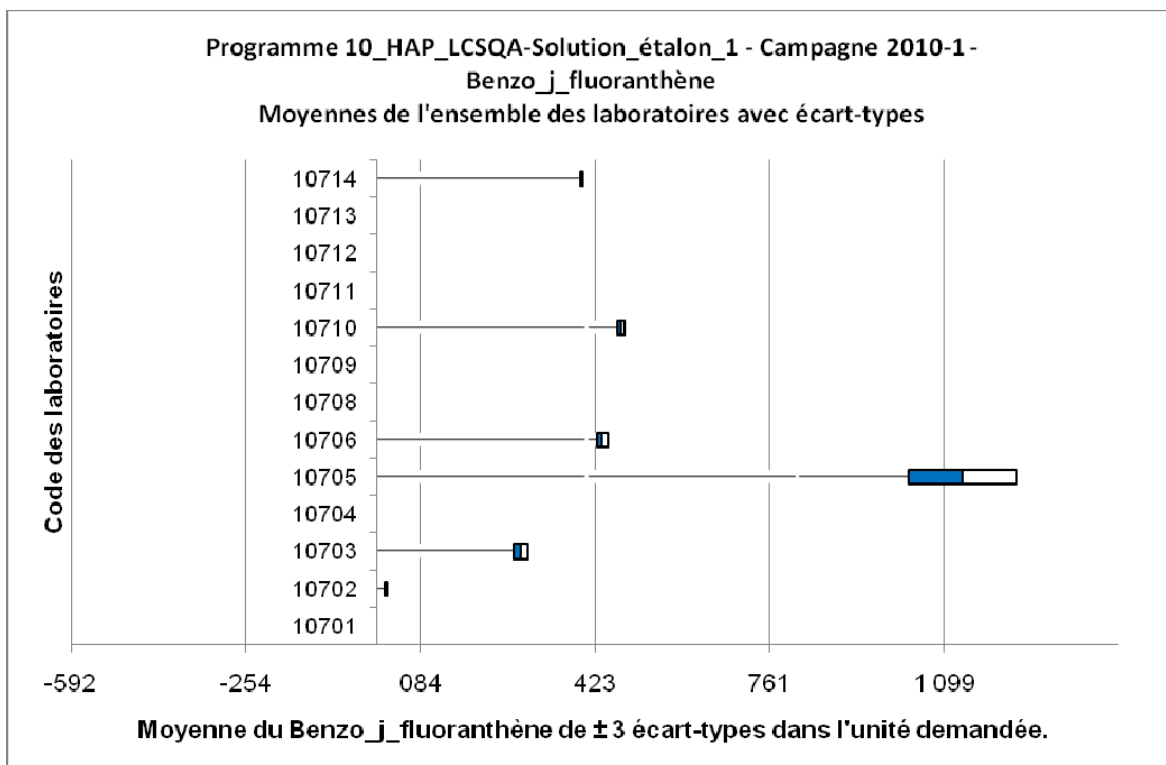
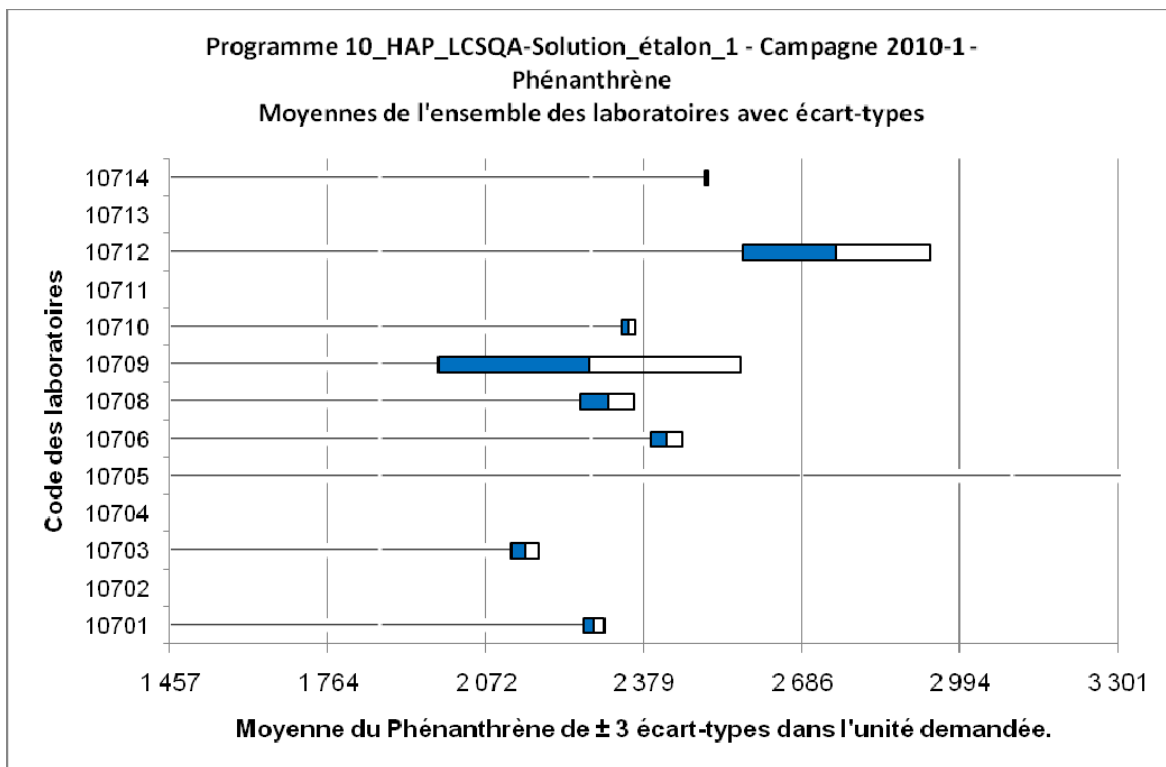
(5 pages)

Courbes de répartition statistique pour la solution étalon 1

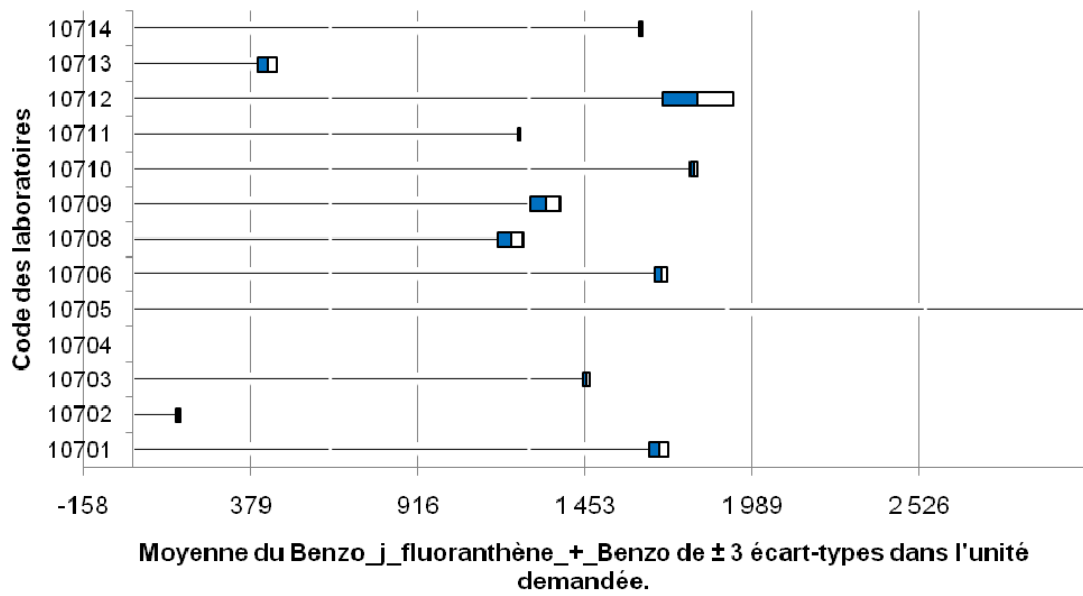








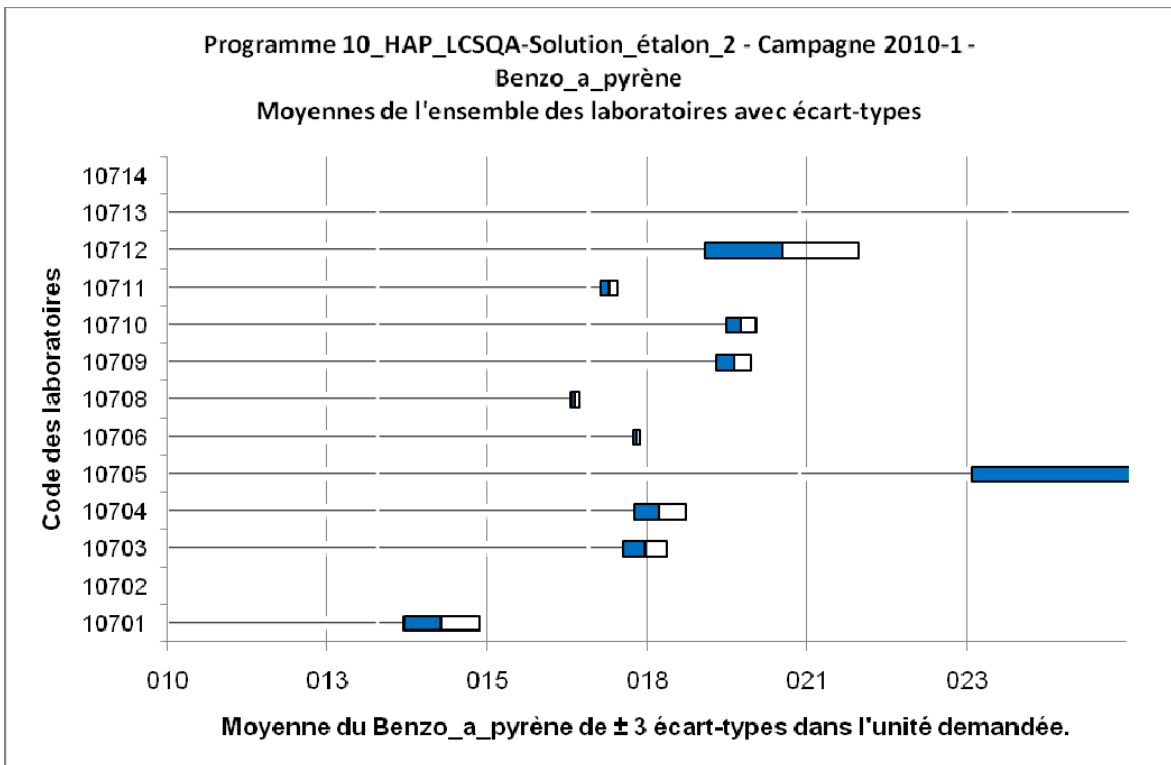
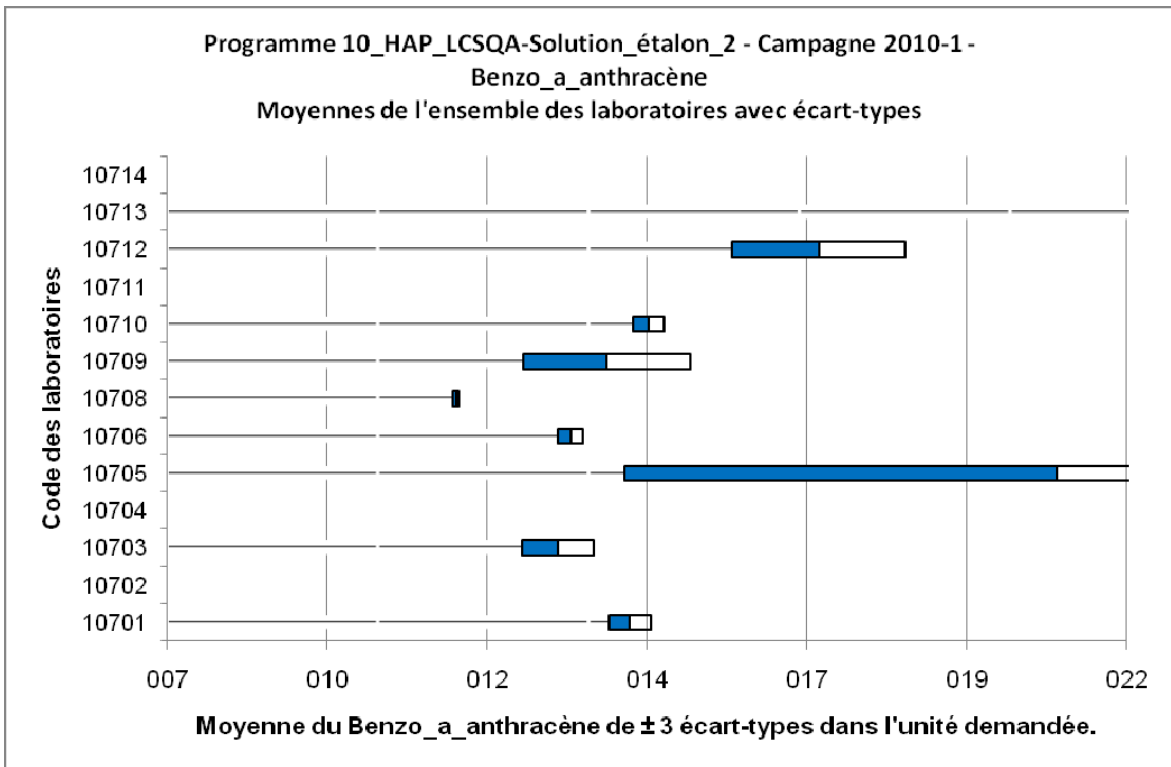
Programme 10_HAP_LCSQA-Solution_étalon_1 - Campagne 2010-1 -
B(b)F+ B(j)F+B(k)F
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

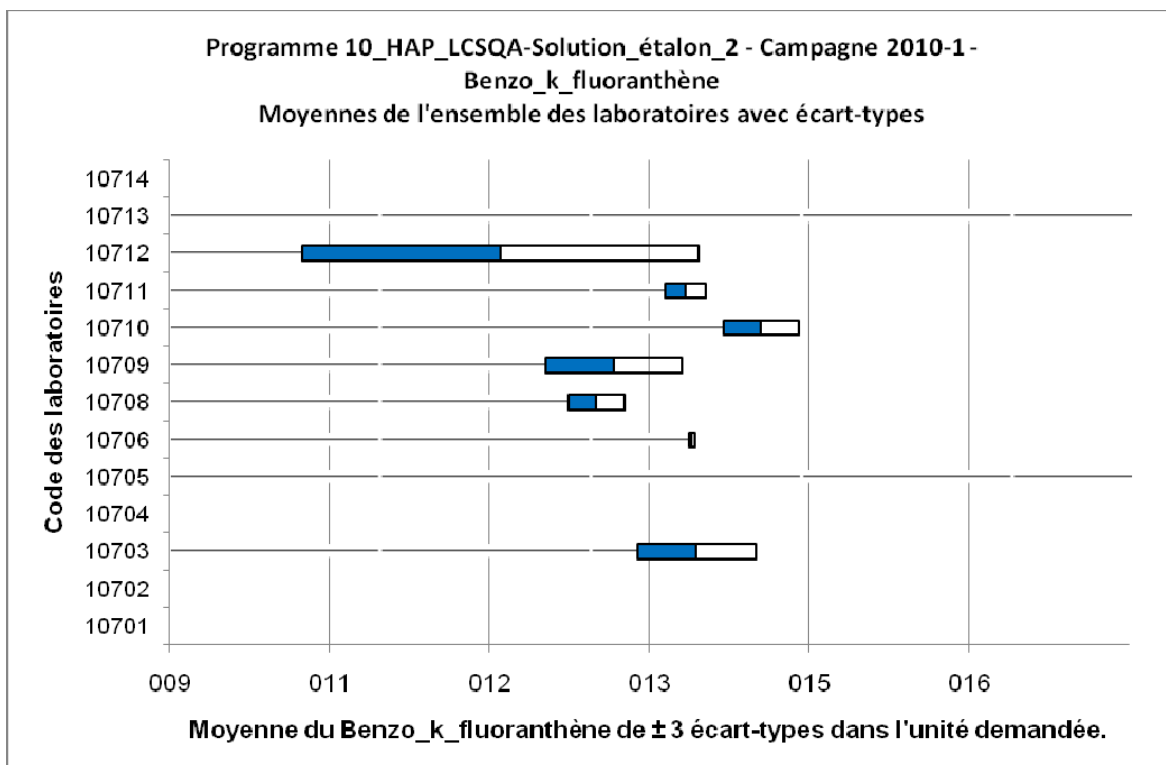
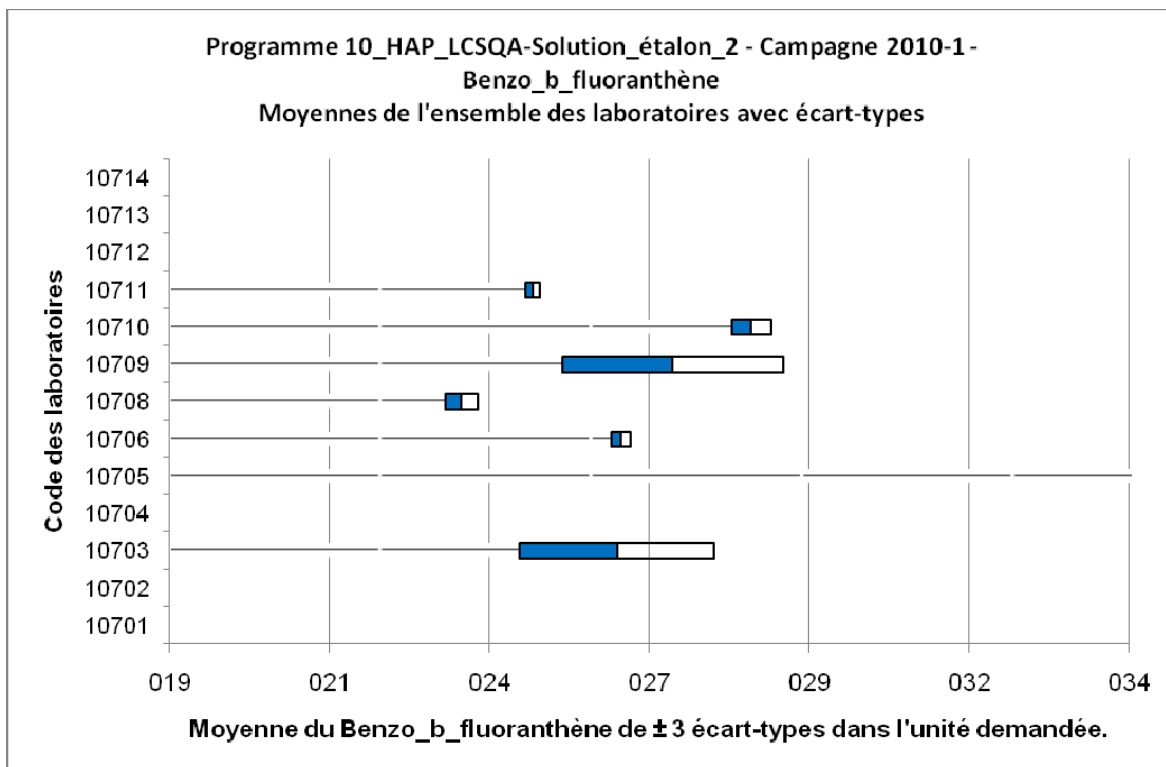


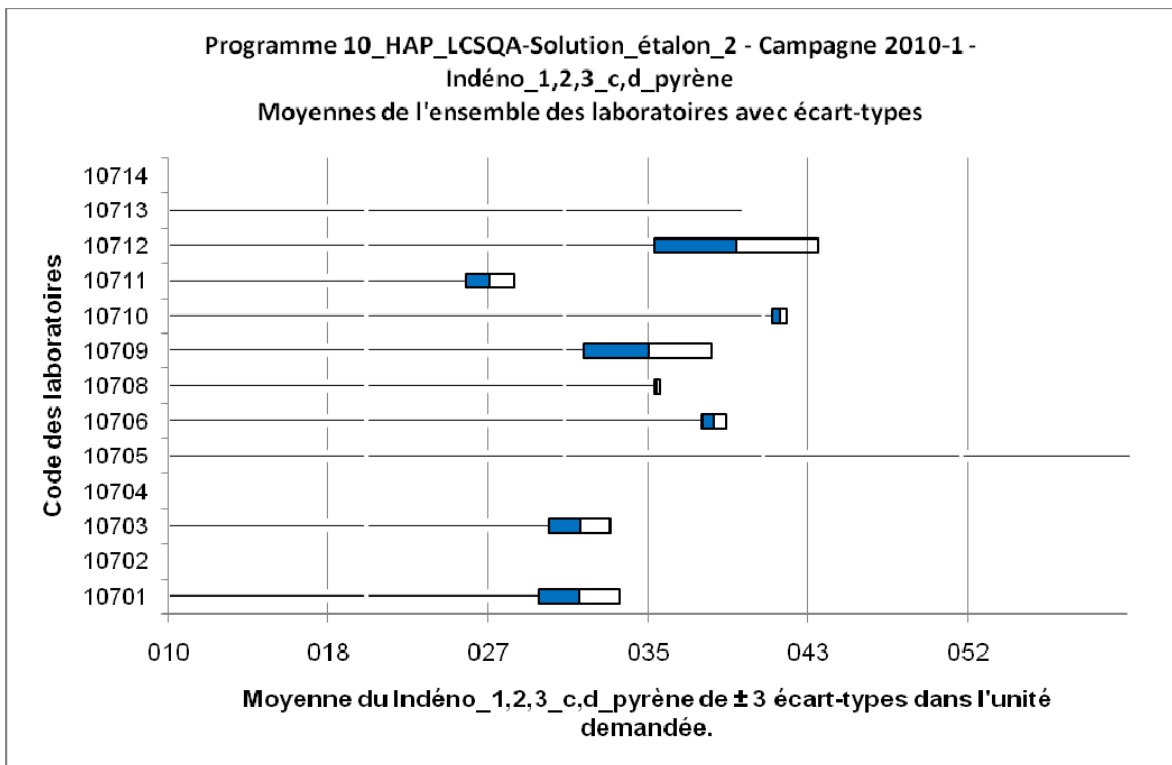
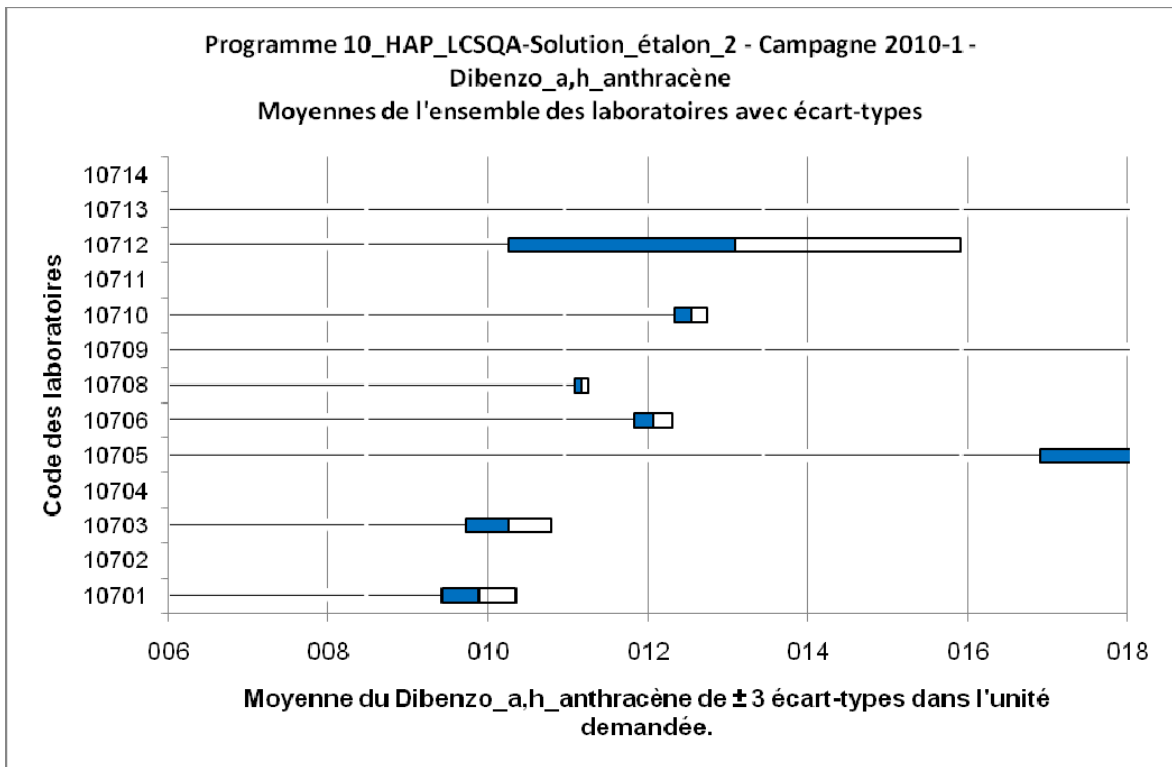
ANNEXE 8

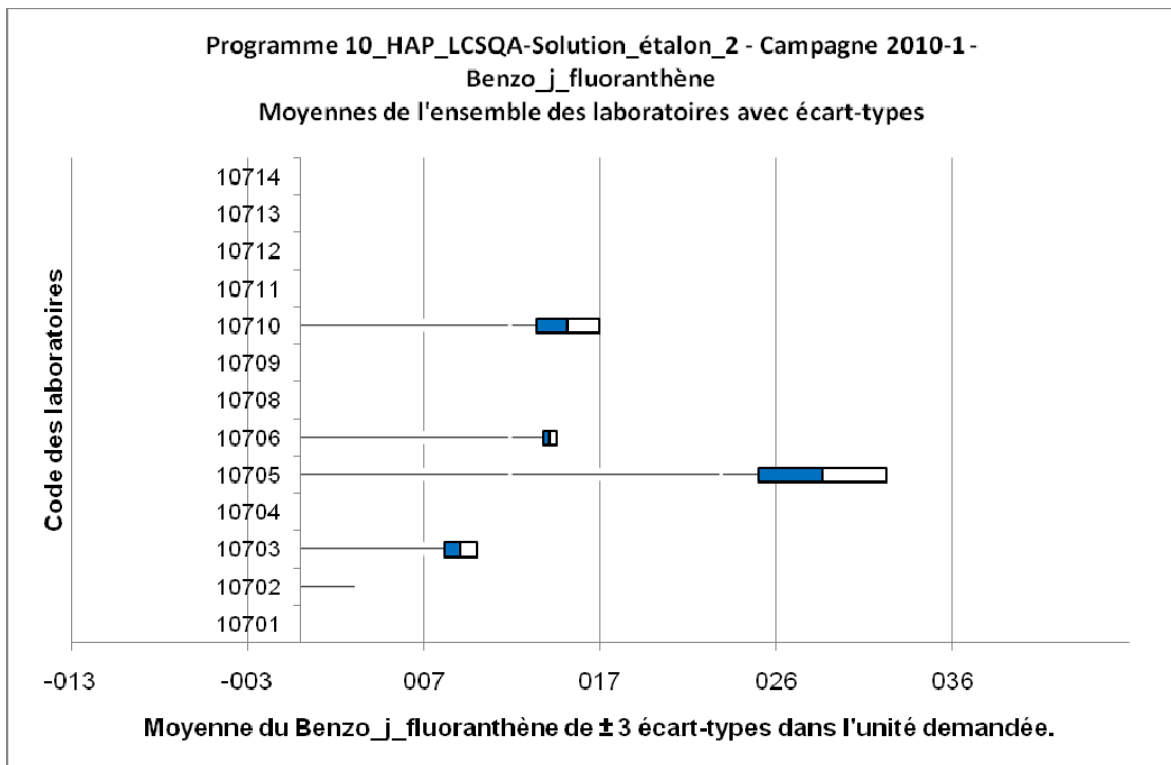
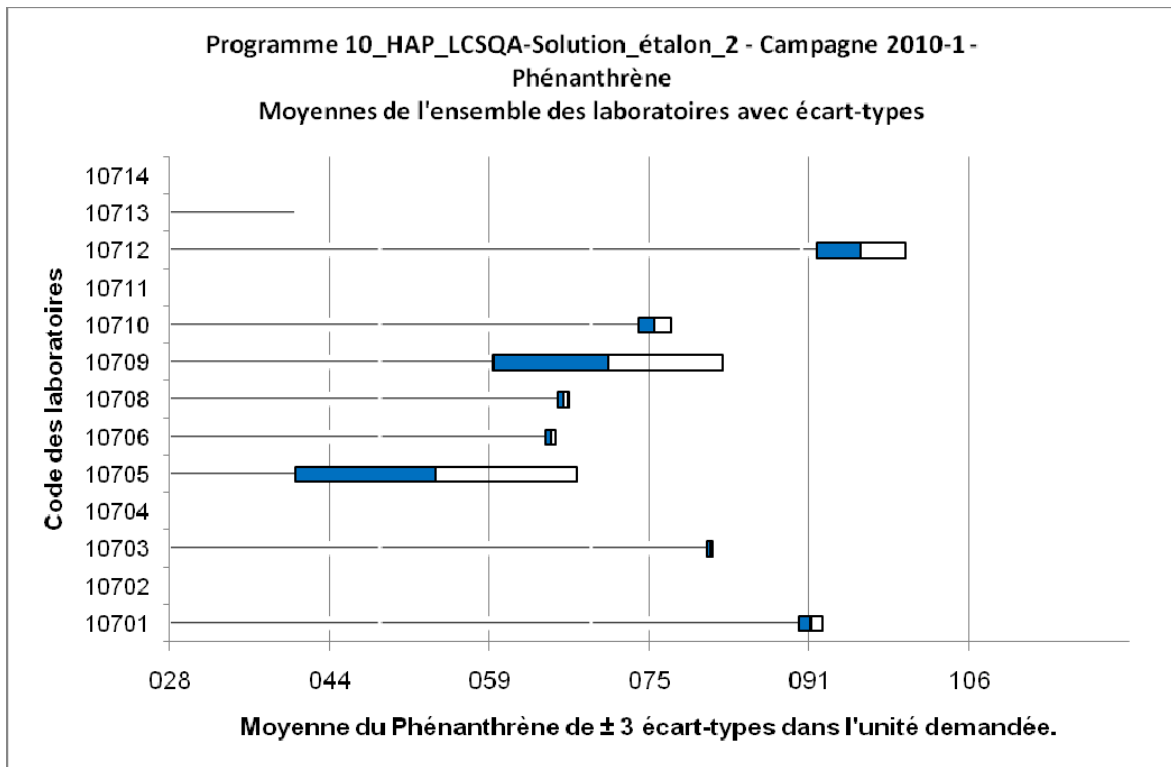
(5 pages)

Courbes de répartition statistique pour la solution étalon 2

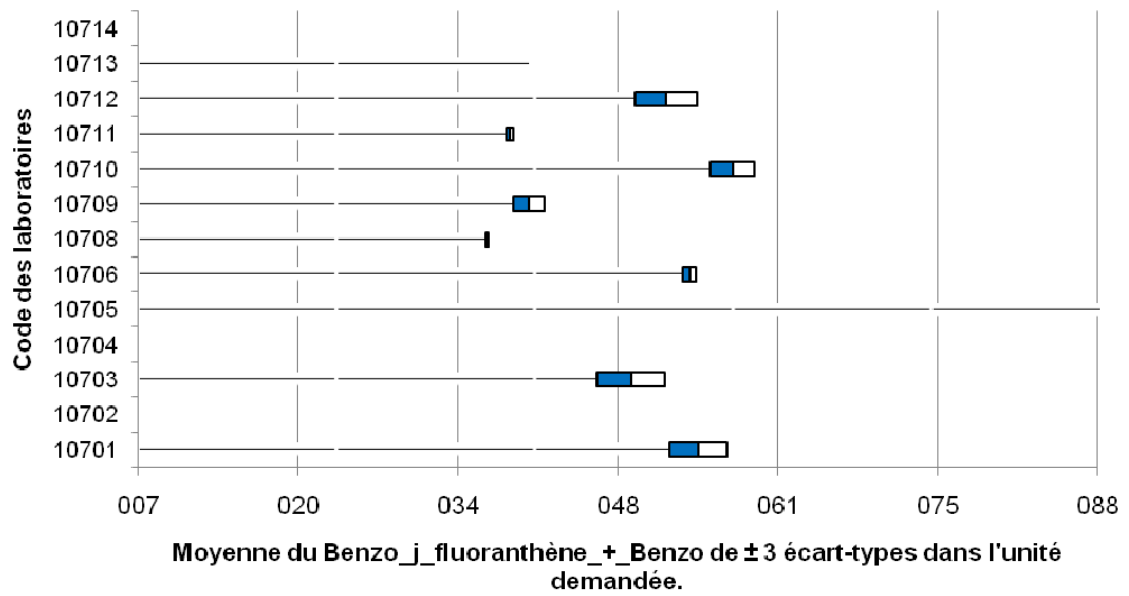








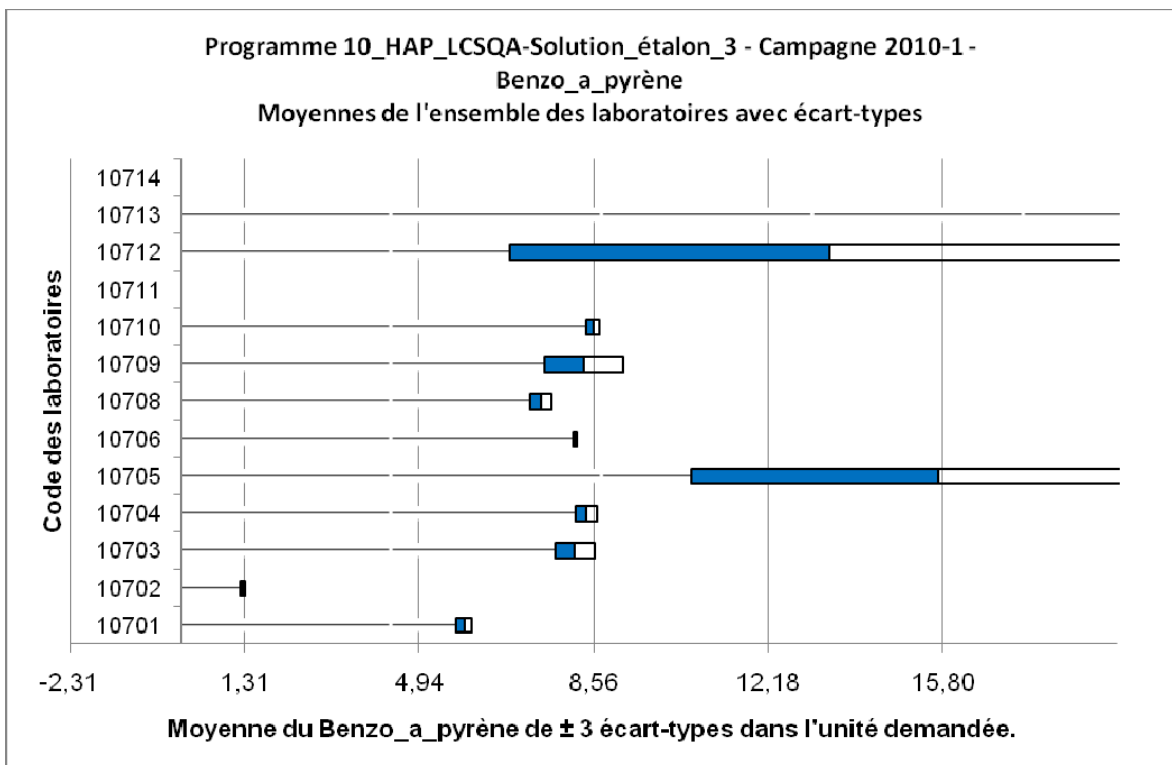
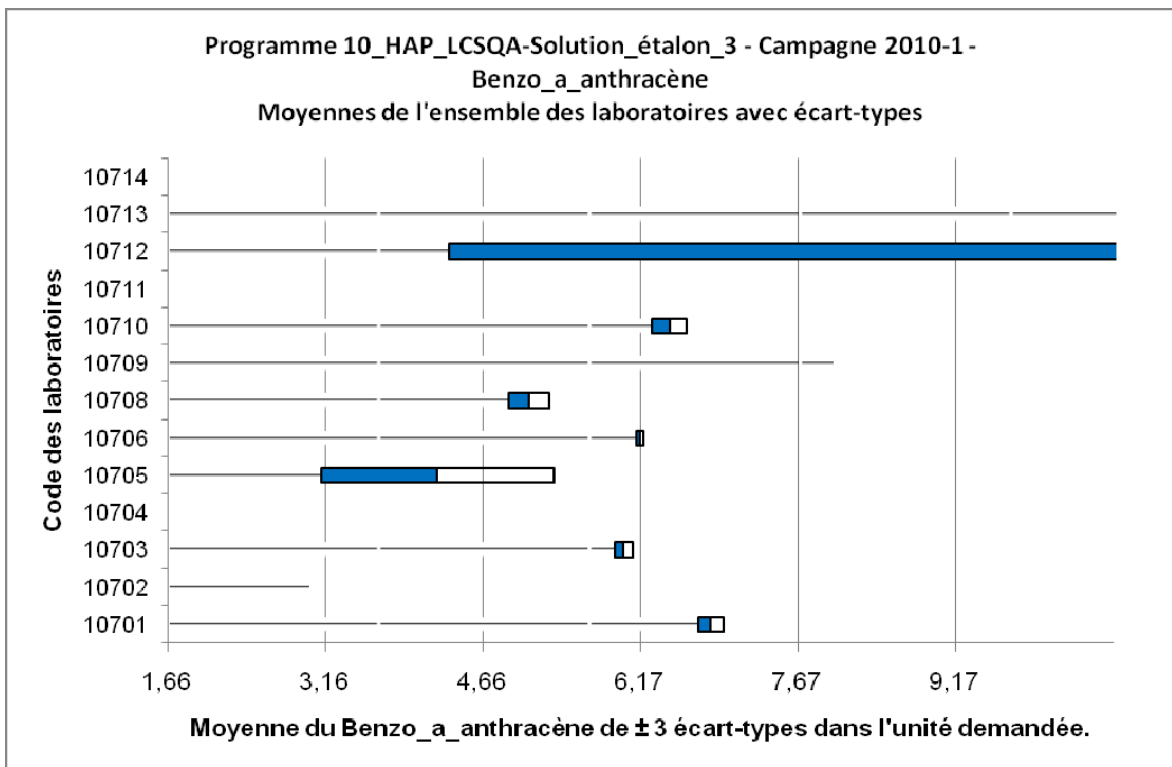
Programme 10_HAP_LCSQA-Solution_étalon_2 - Campagne 2010-1
B(b)F+ B(j)F+B(k)F
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

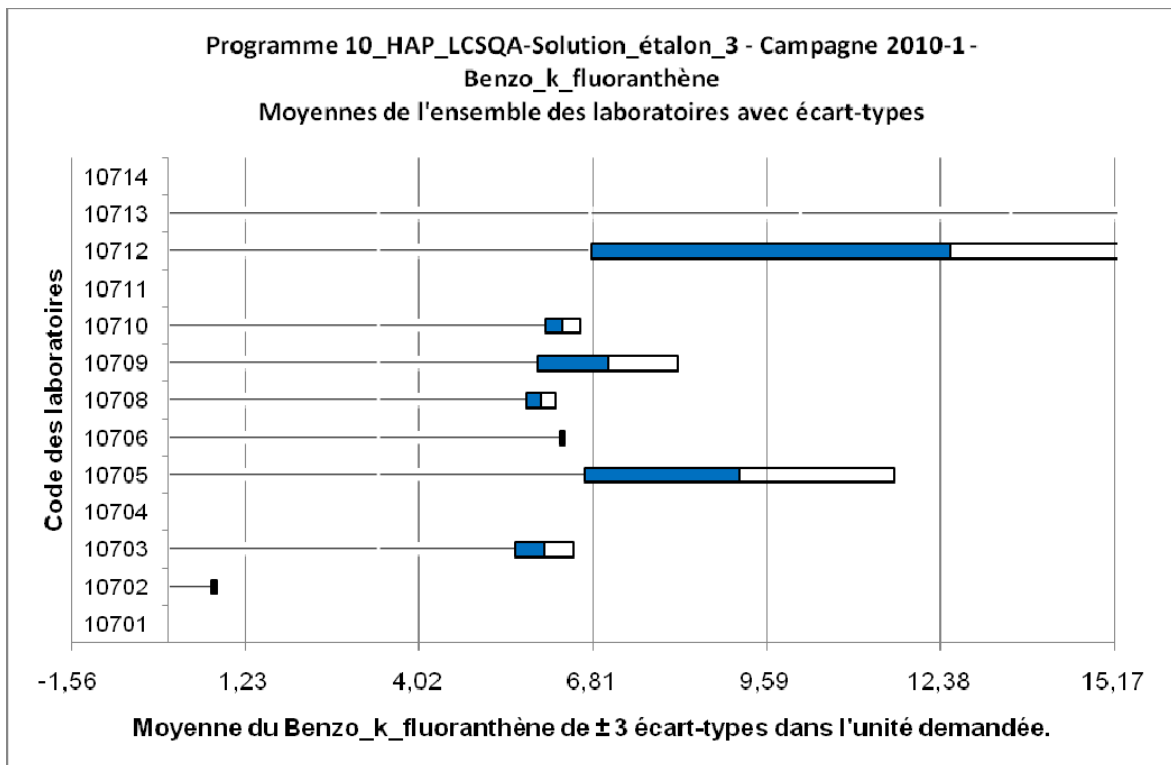
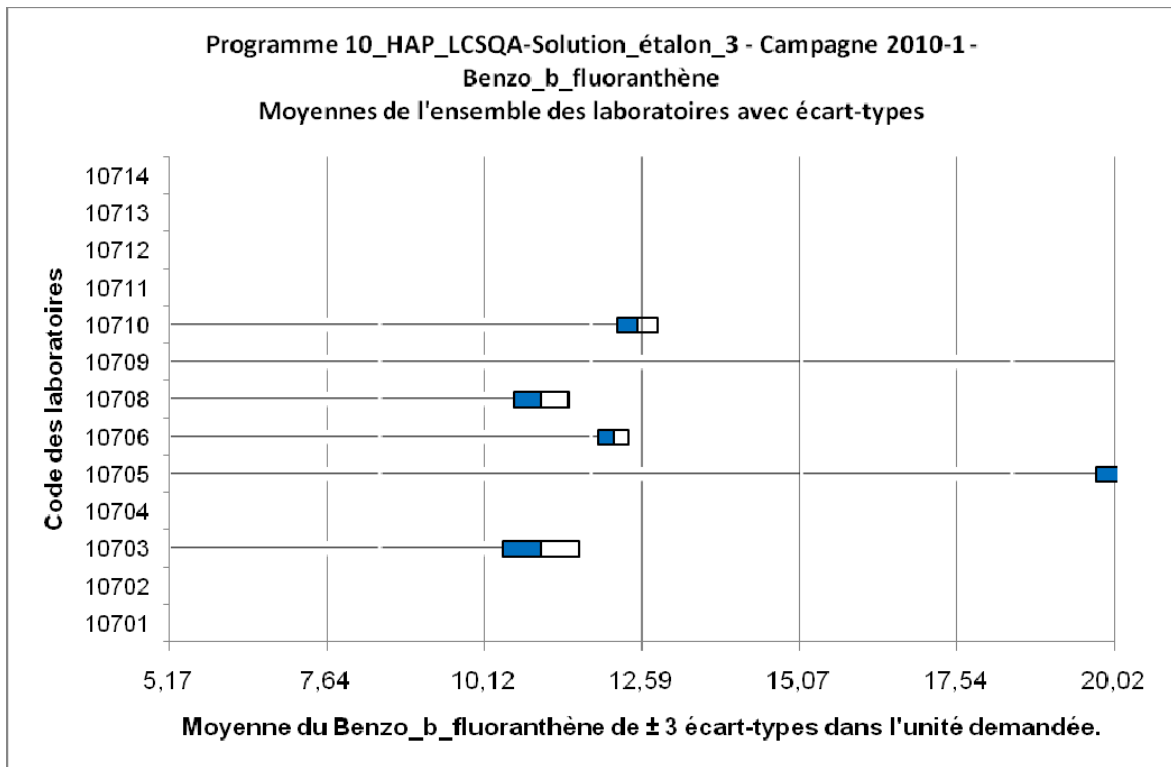


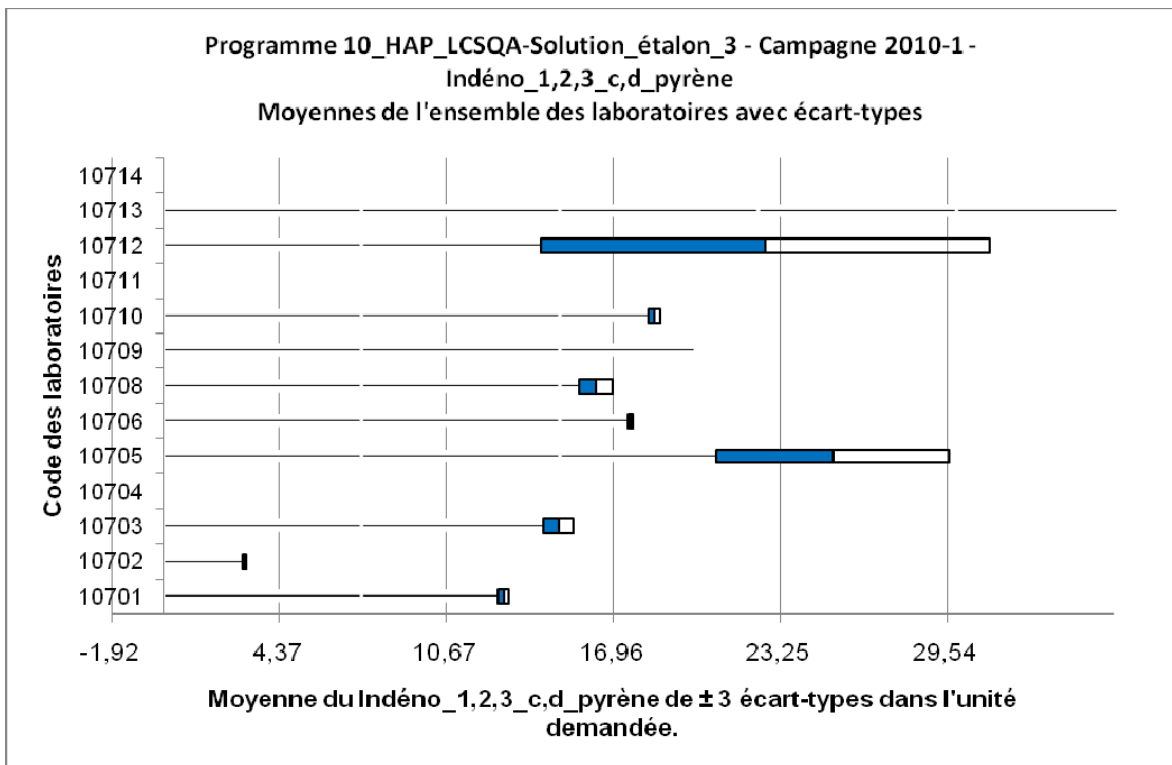
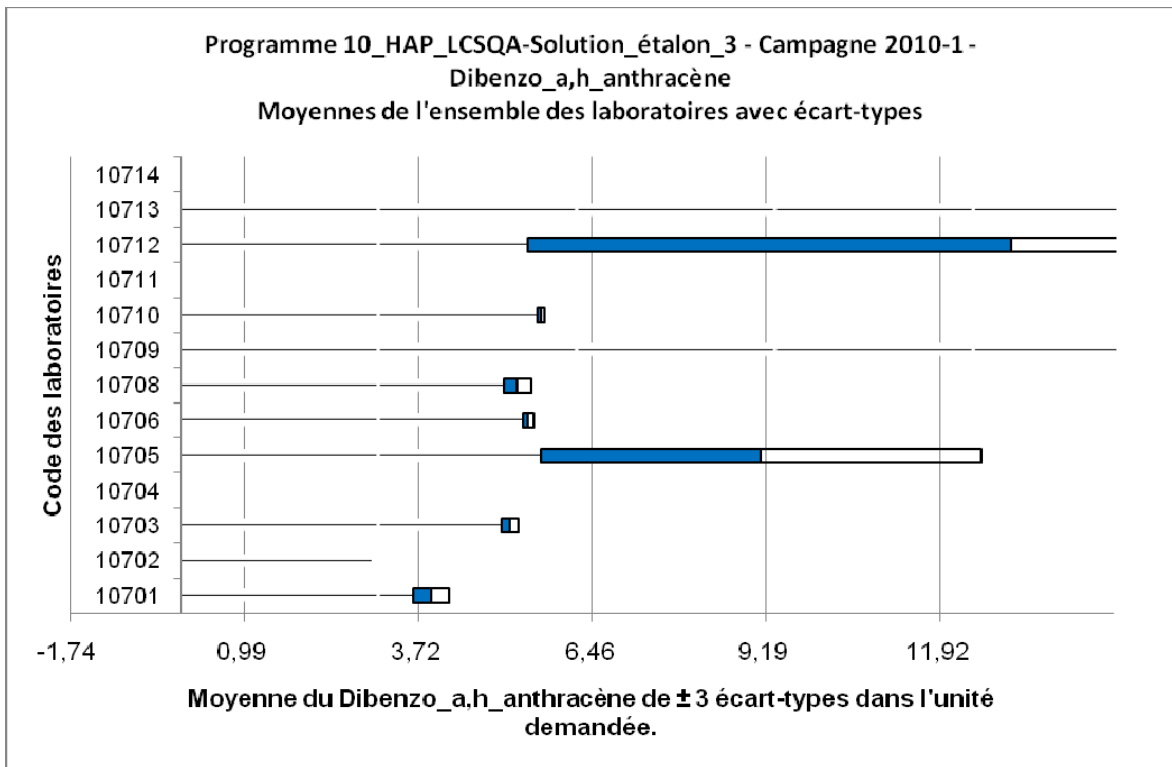
ANNEXE 9

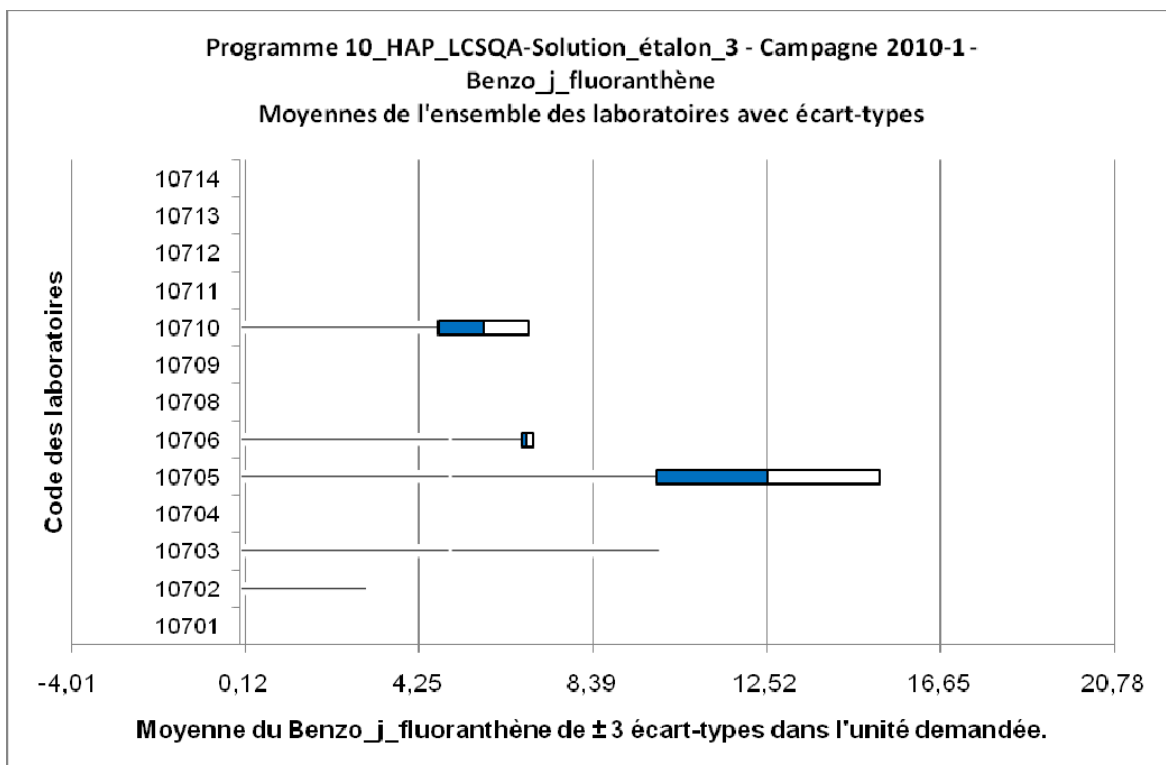
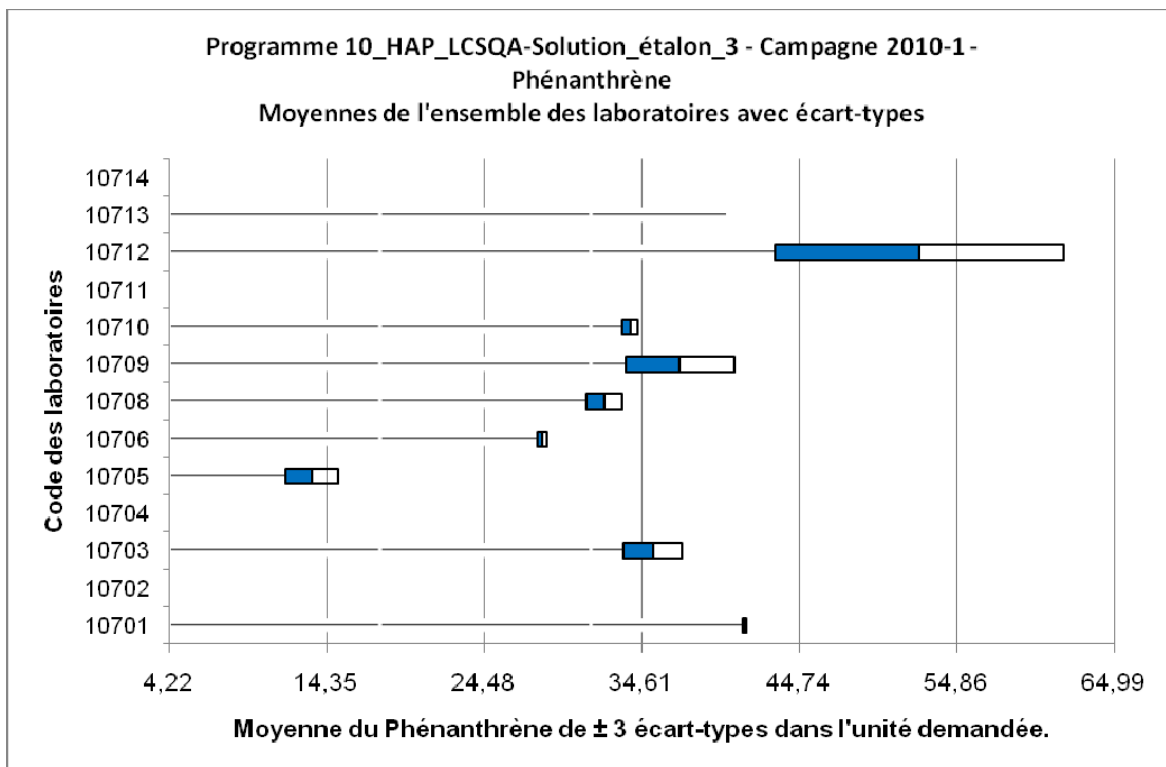
(5 pages)

Courbes de répartition statistique pour la solution étalon 3

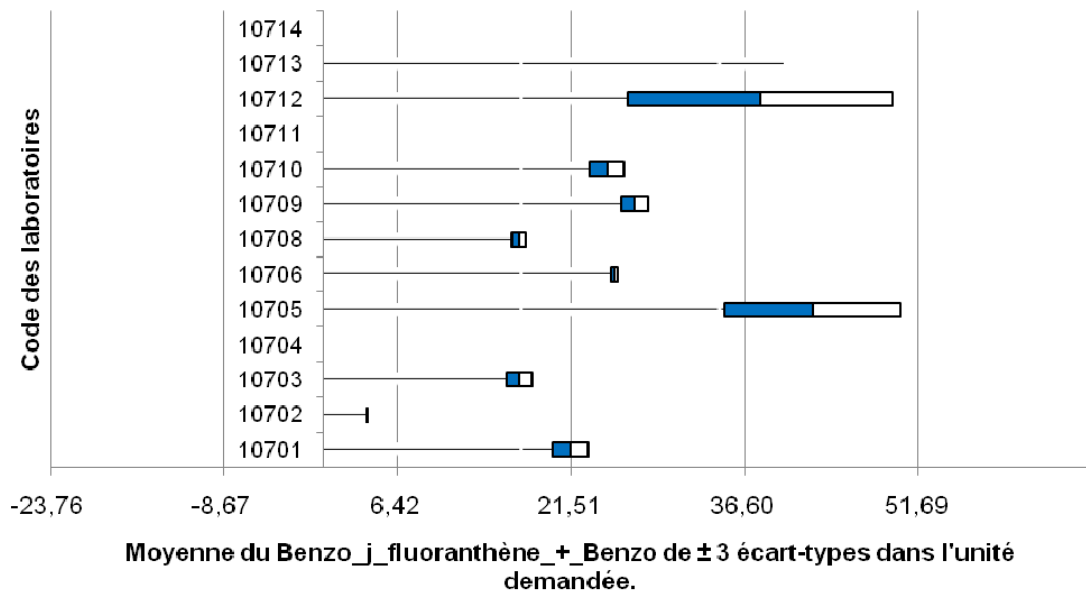








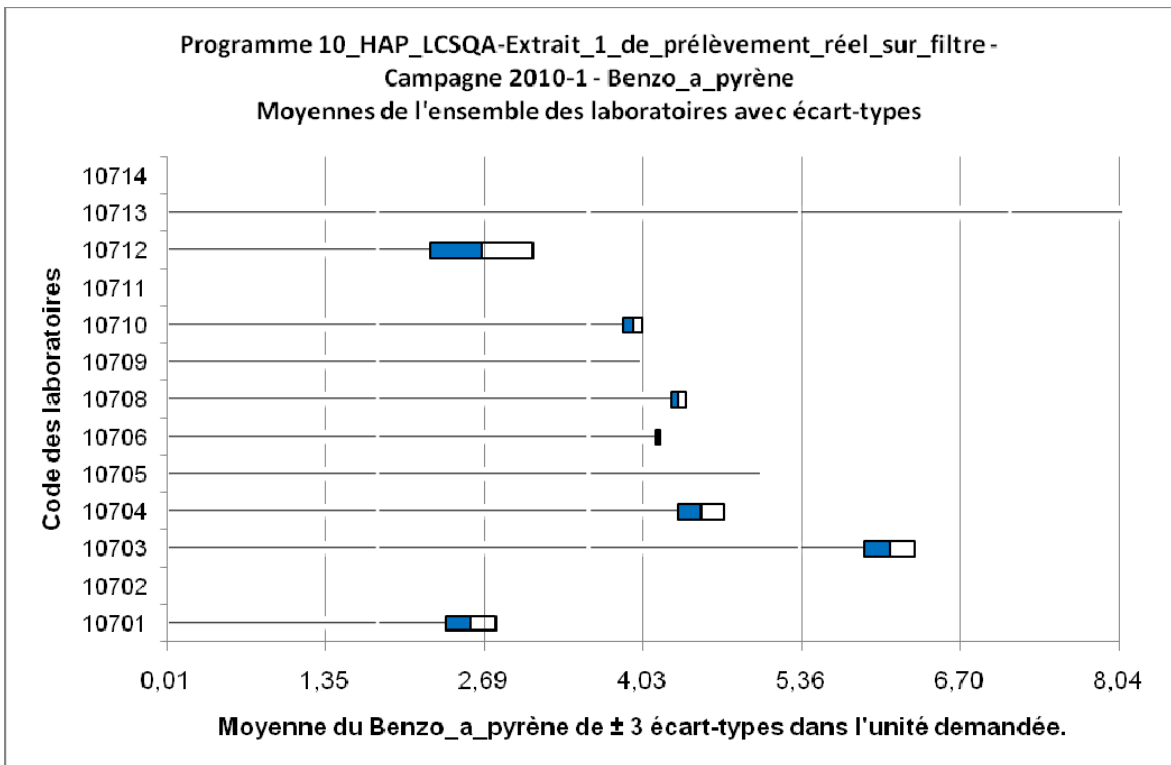
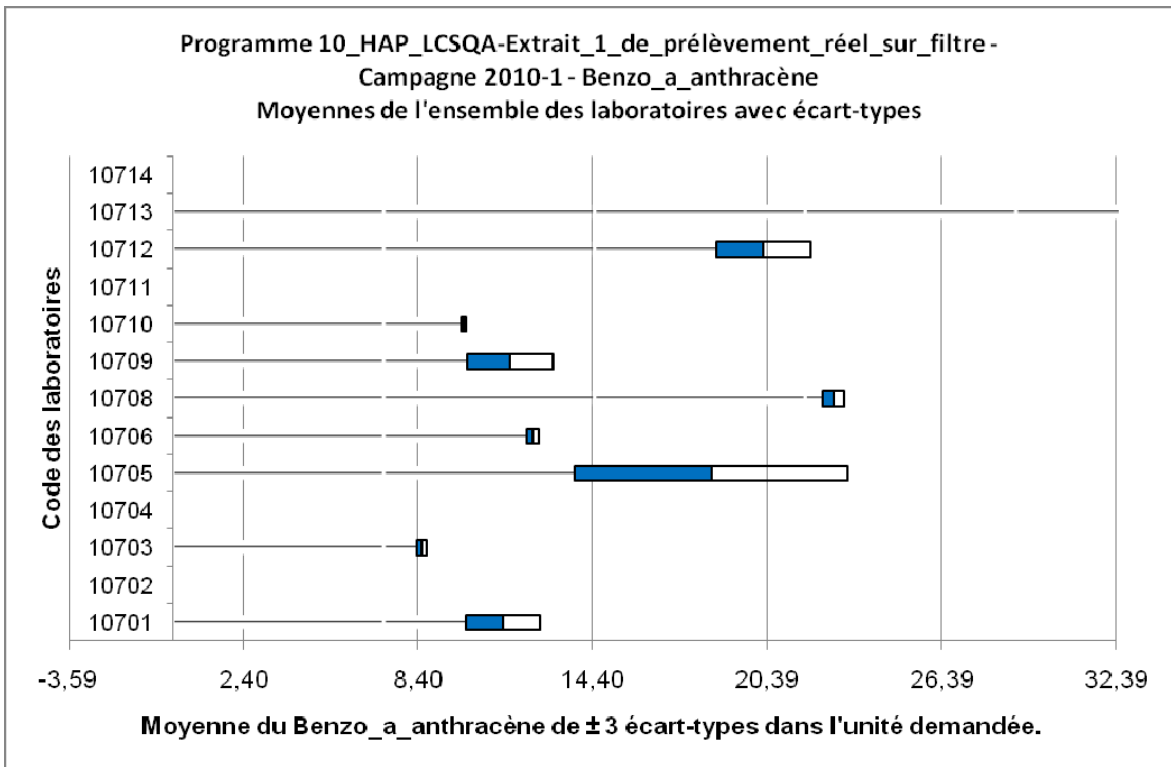
Programme 10_HAP_LCSQA-Solution_étalon_3 - Campagne 2010-1 -
B(b)F + B(j)F + B(k)F
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

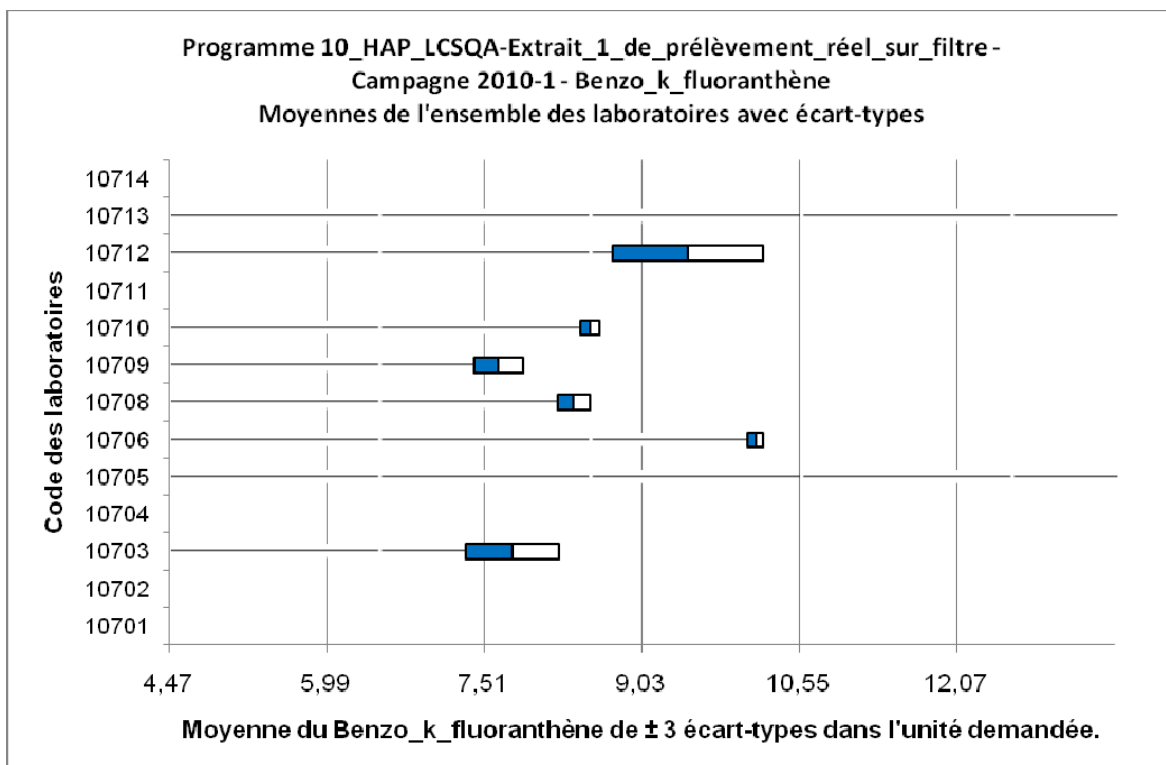
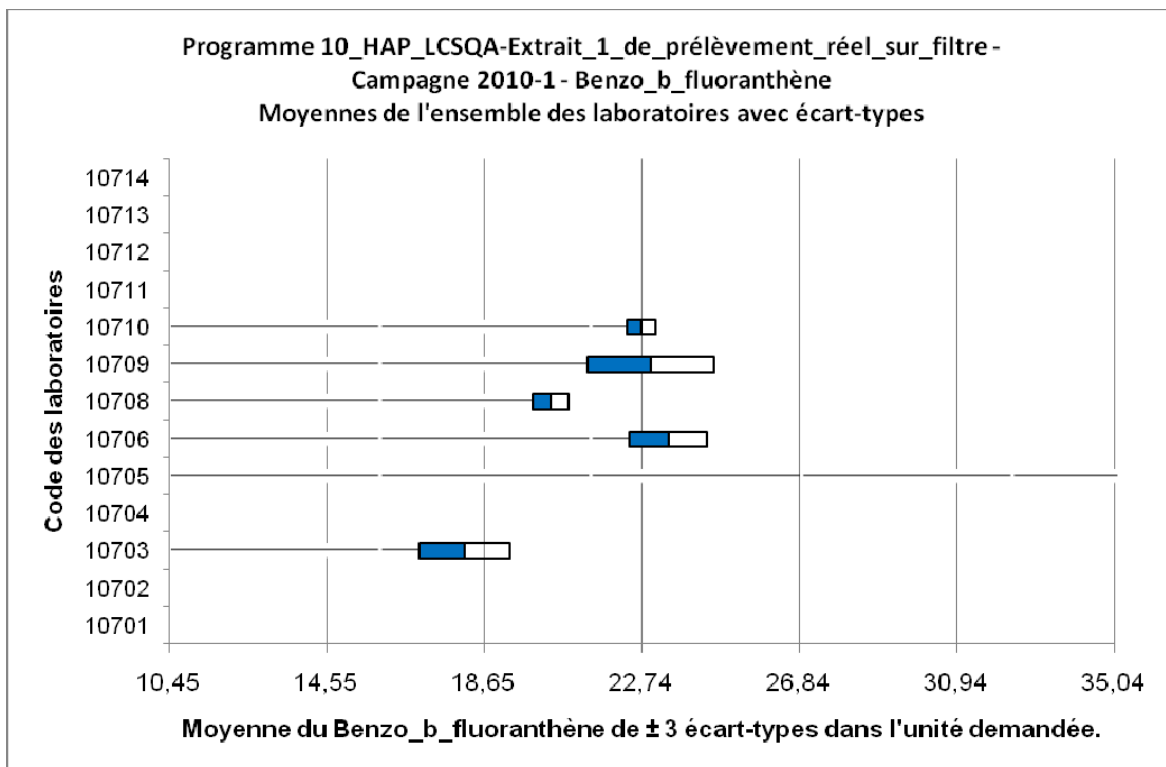


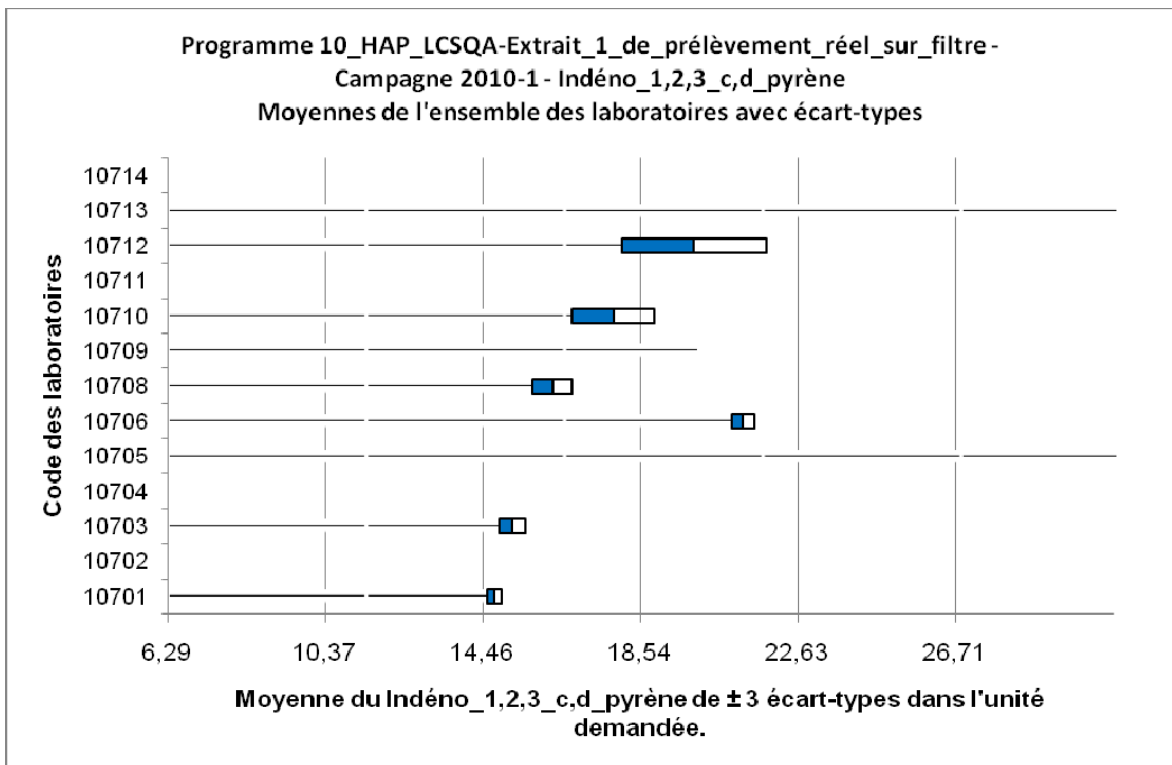
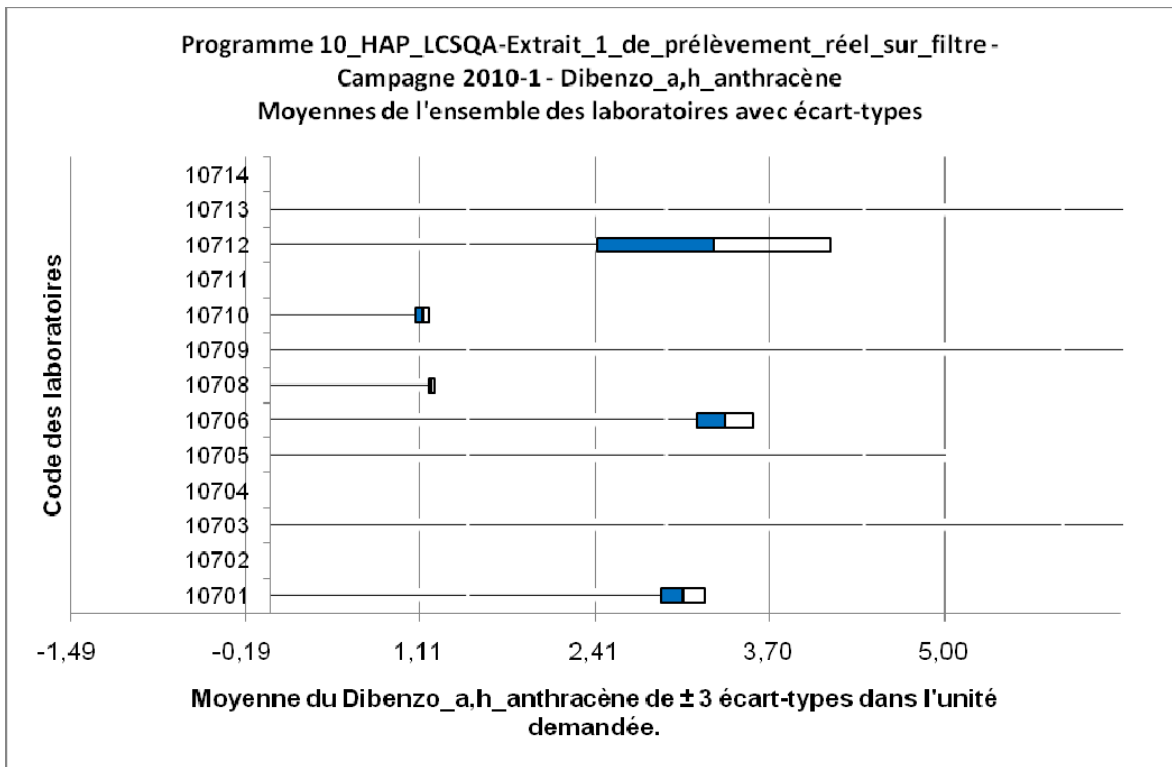
ANNEXE 10

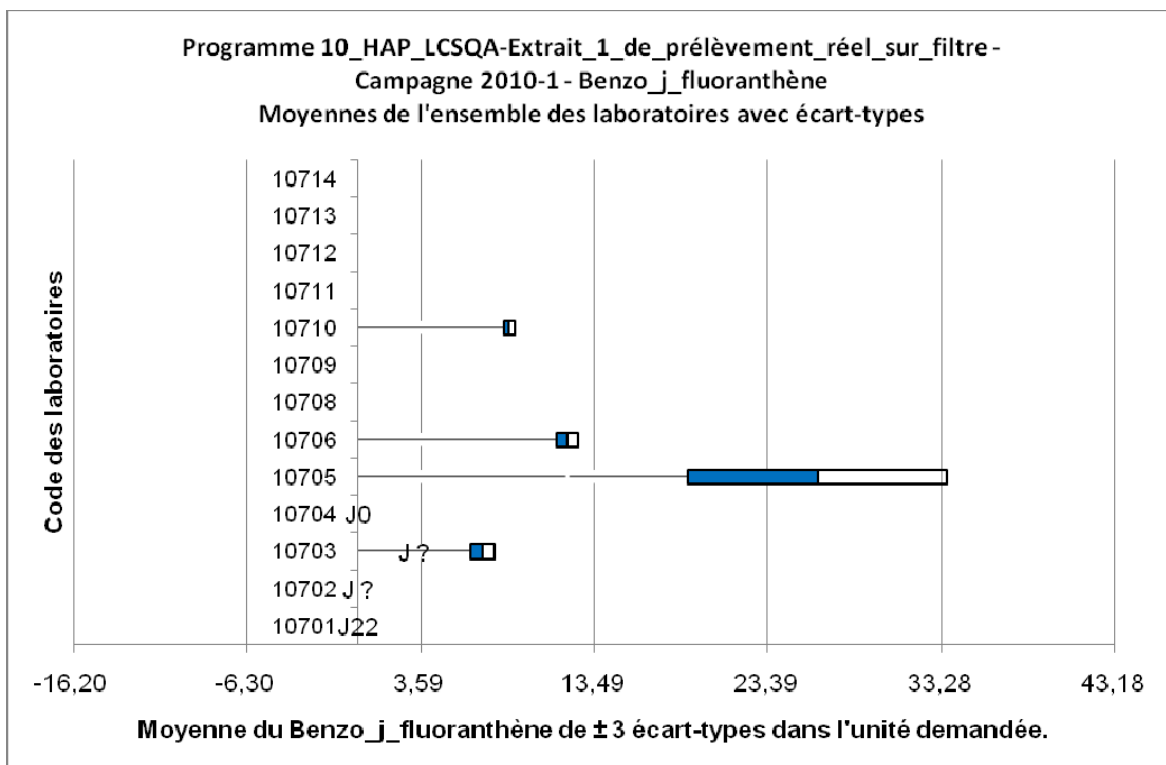
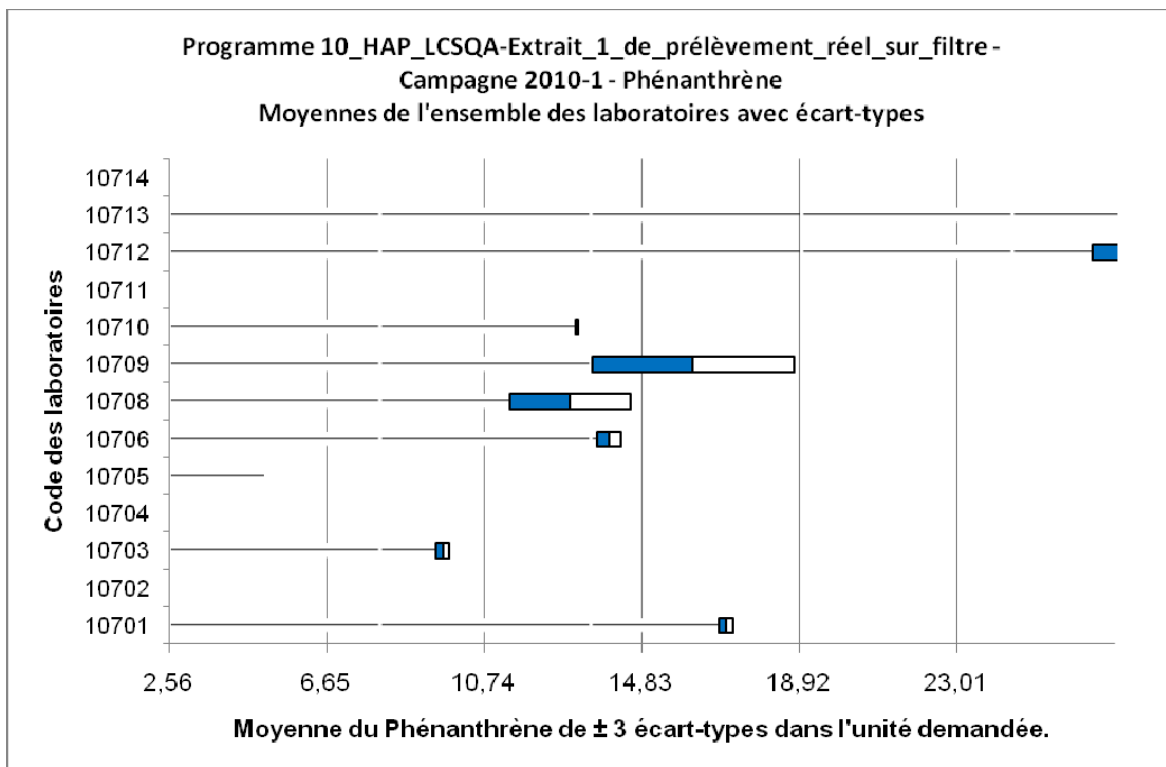
(5 pages)

Courbes de répartition statistique pour l'extrait 1

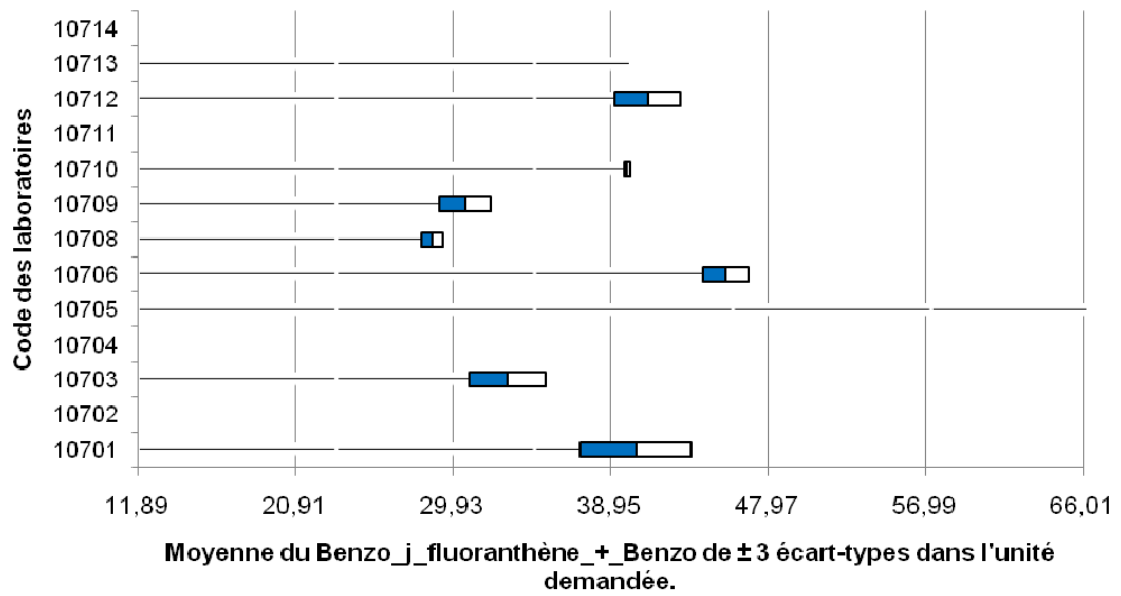








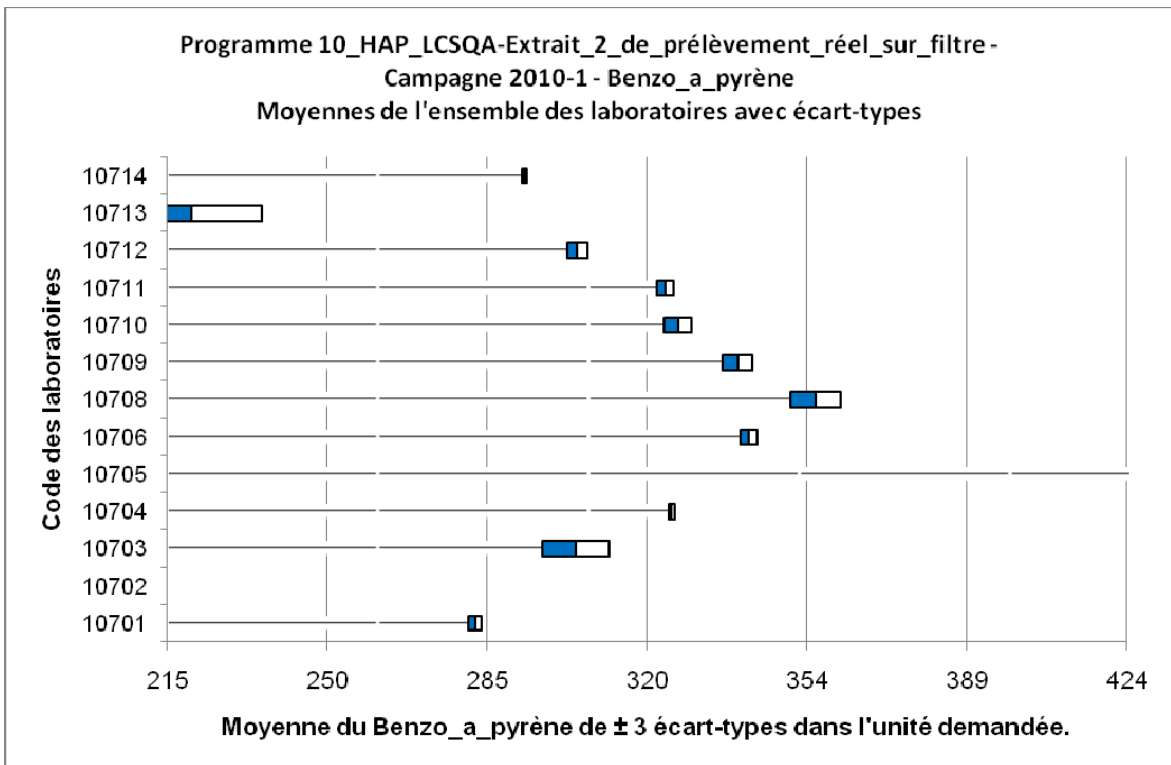
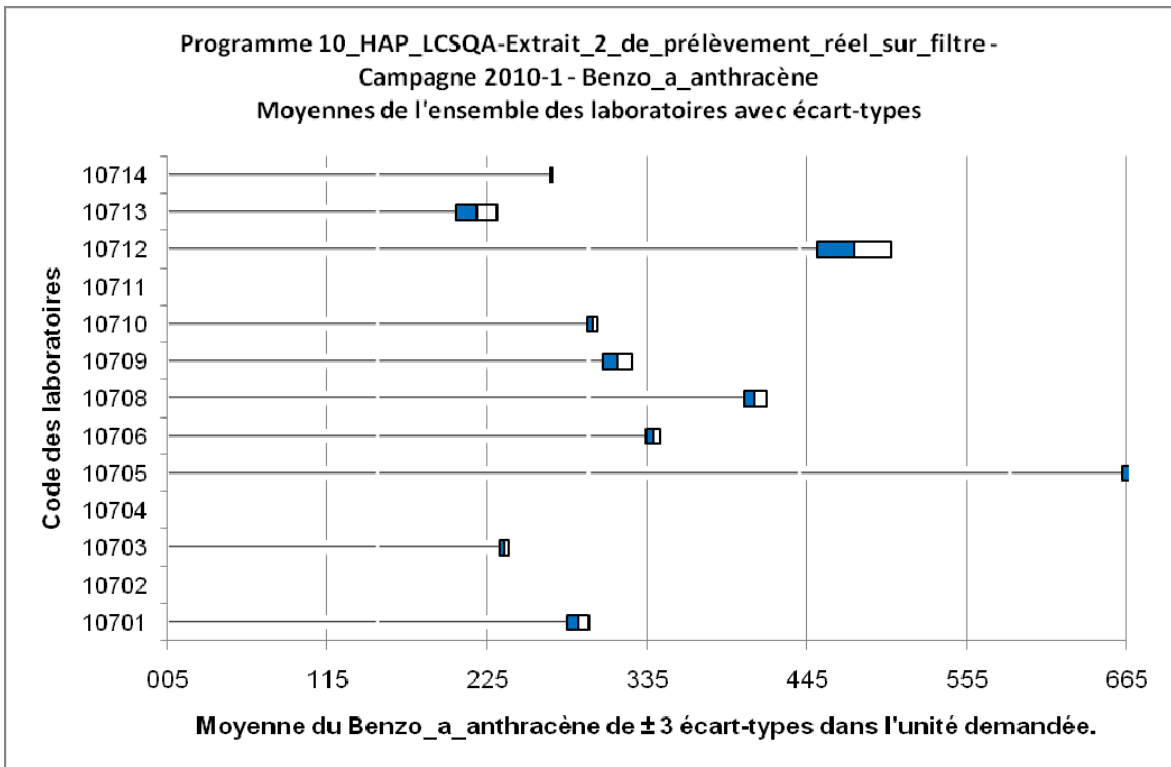
Programme 10_HAP_LCSQA-Extrait_1_de_prélèvement_réel_sur_filtre -
Campagne 2010-1 - B(b)F + B(j)F + B(k)F
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

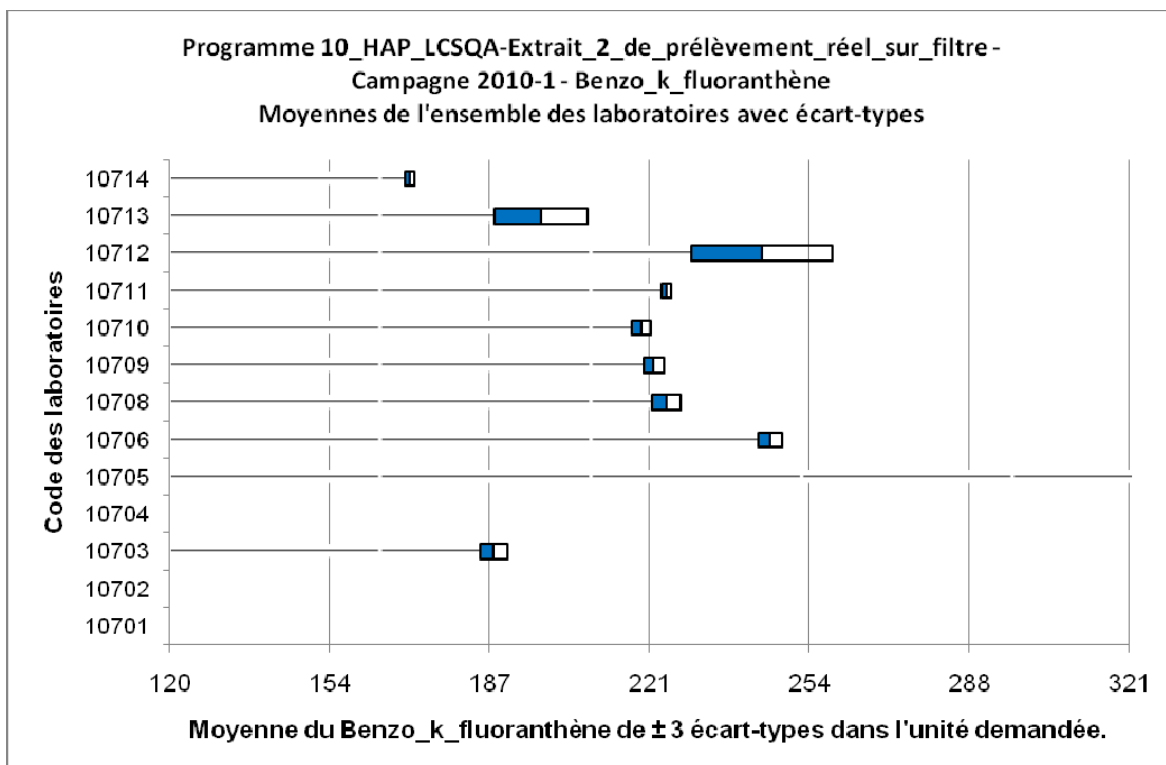
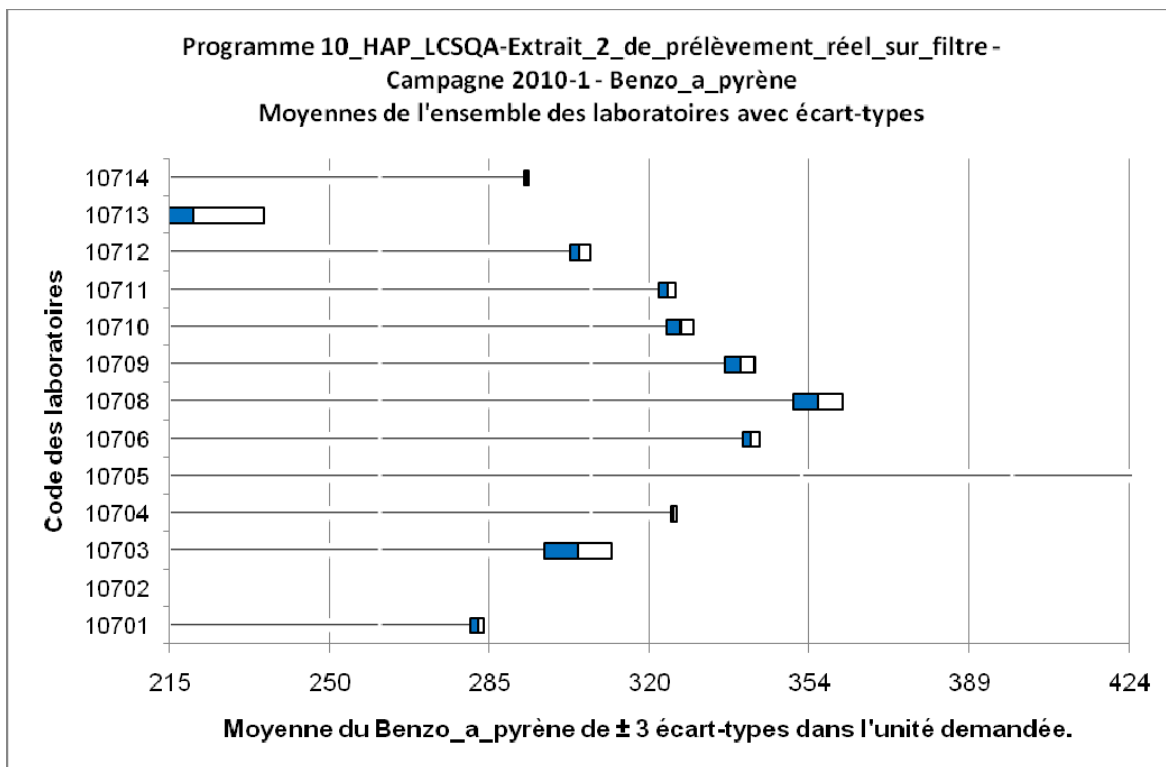


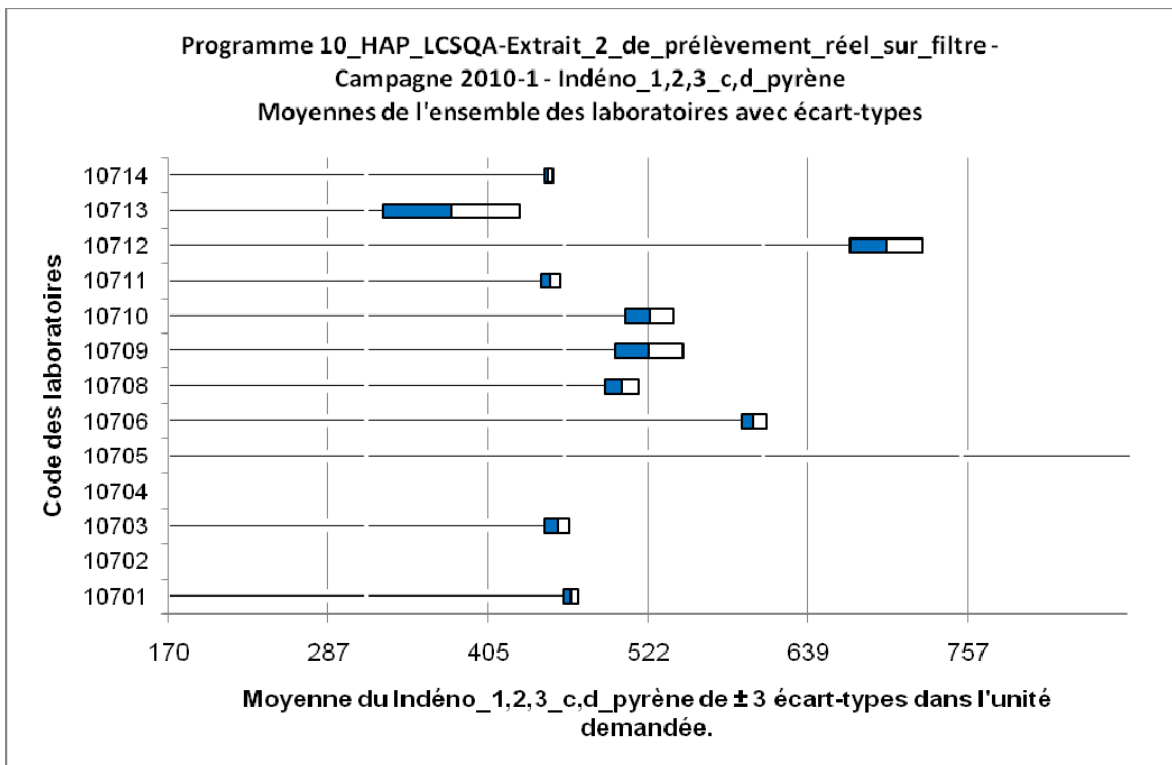
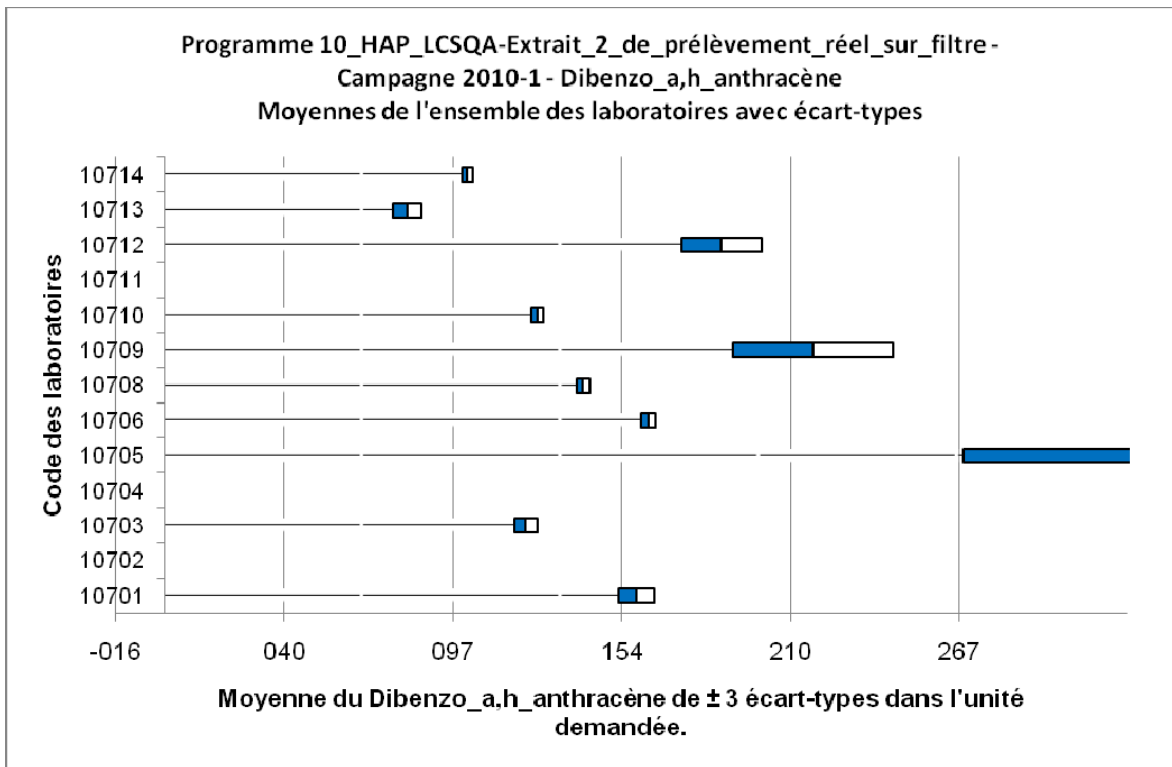
ANNEXE 11

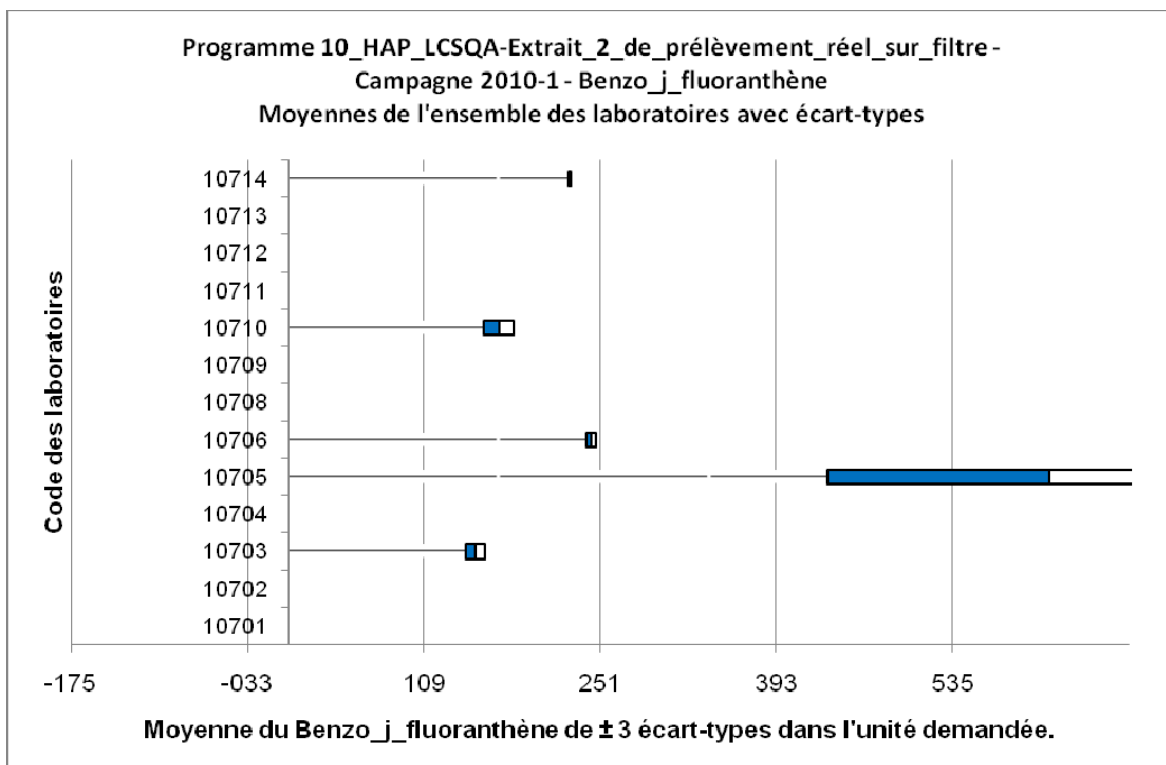
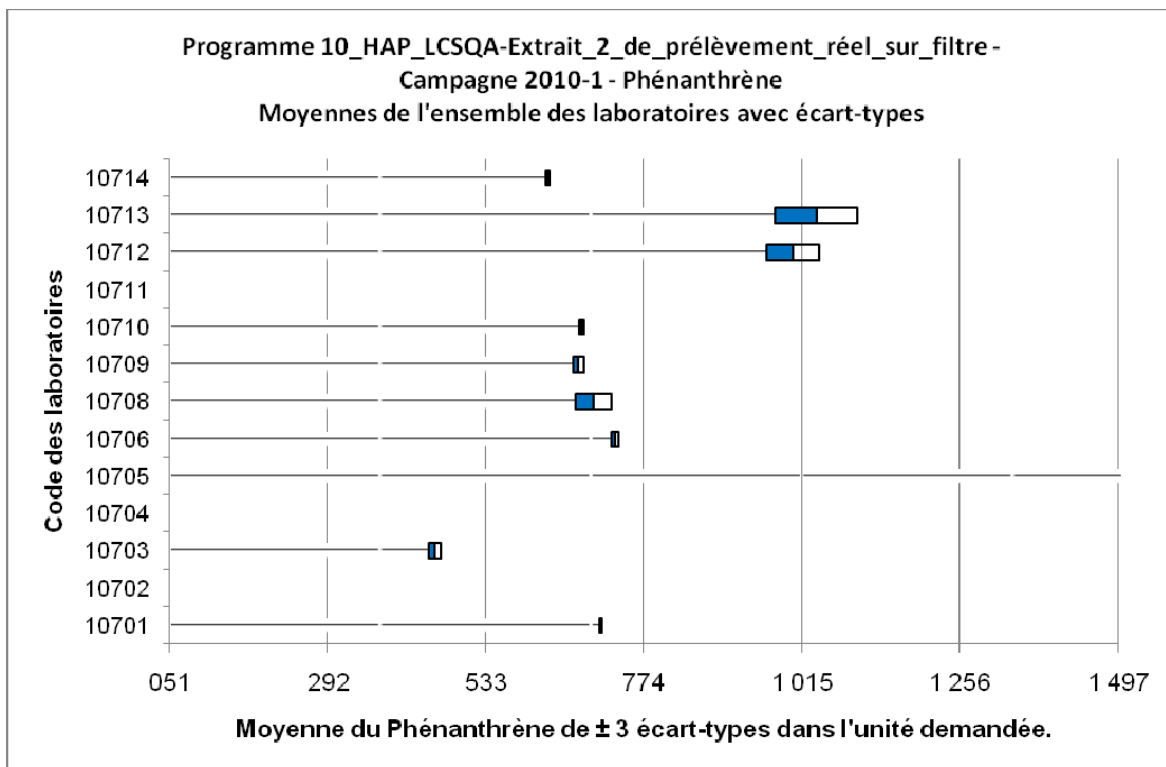
(5pages)

Courbes de répartition statistique pour l'extrait 2

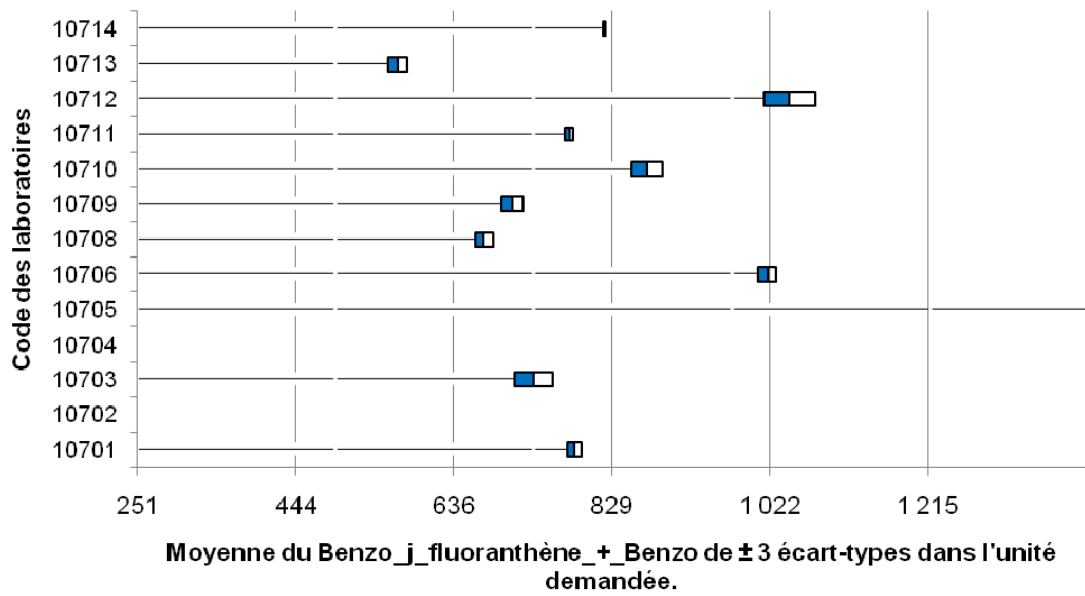








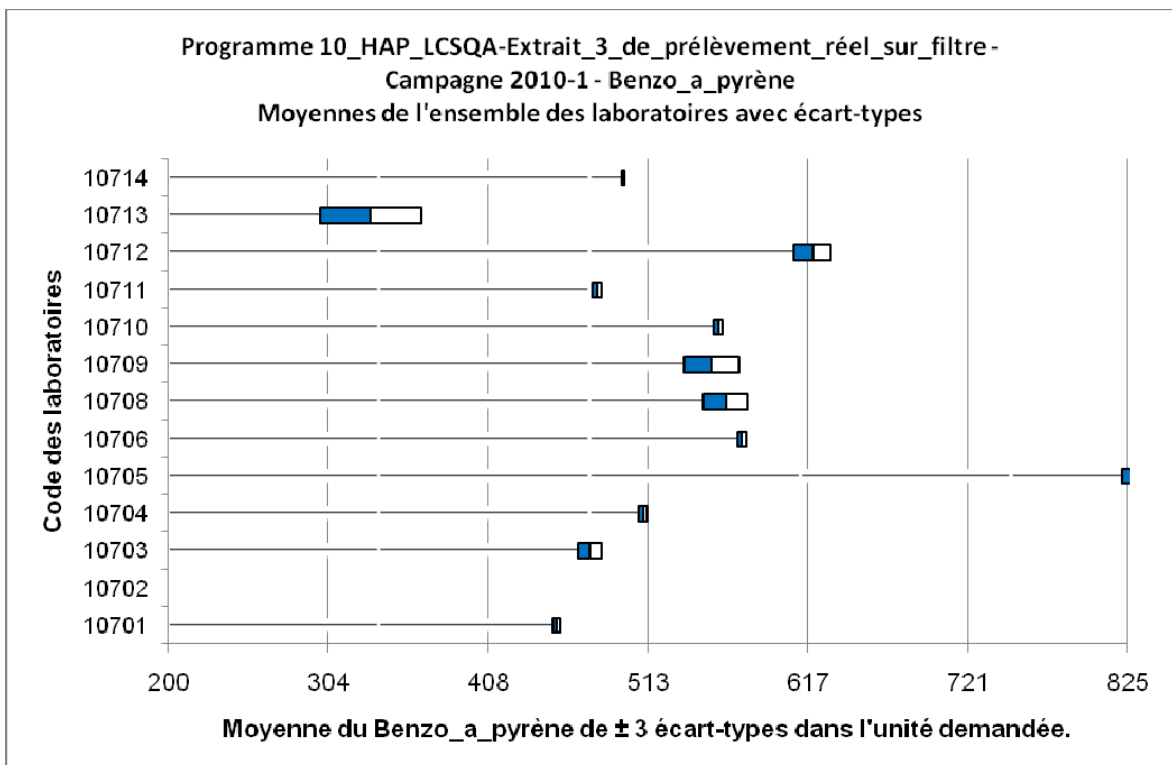
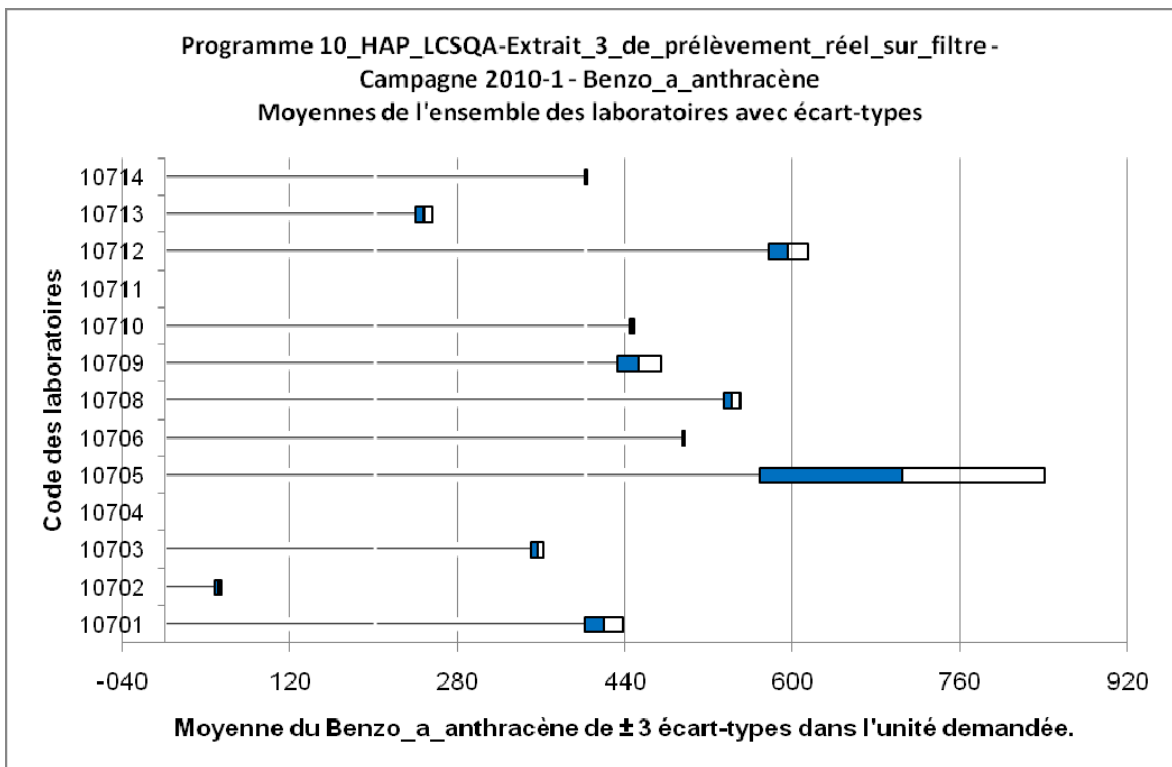
Programme 10_HAP_LCSQA-Extrait_2_de_prélèvement_réel_sur_filtre -
 Campagne 2010-1 - B(b)F + B(j)F + B(k)F
 Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

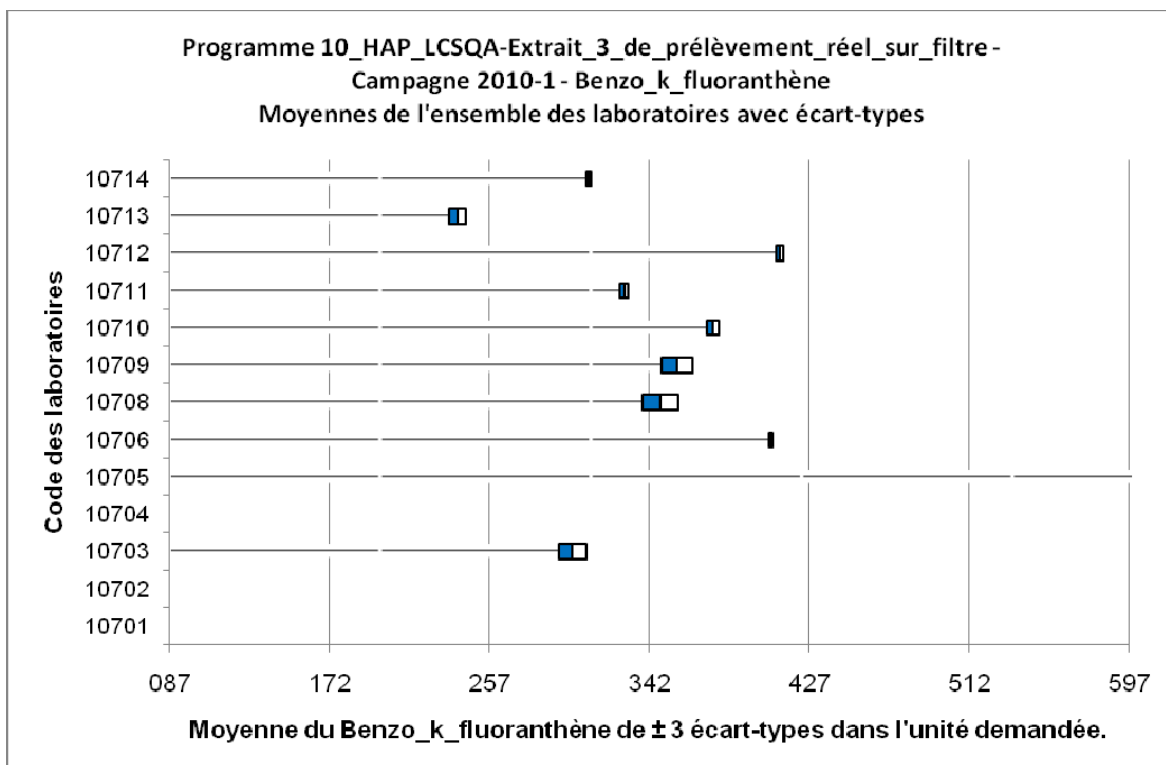
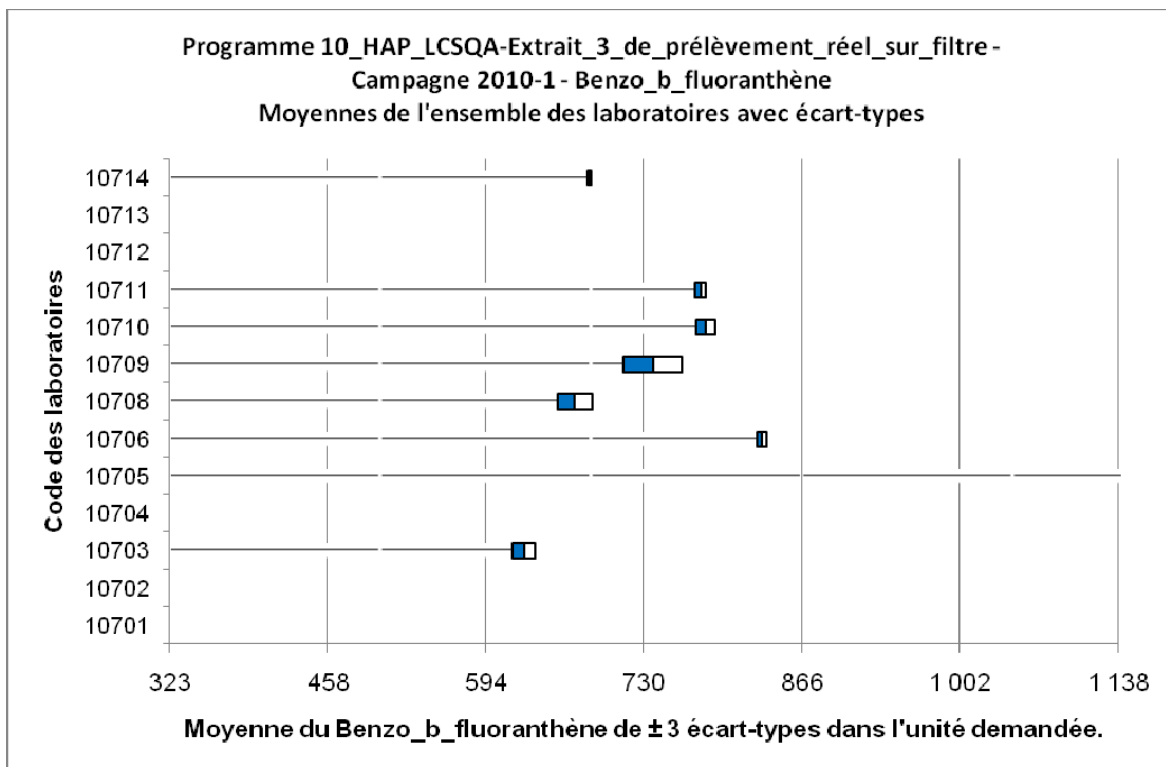


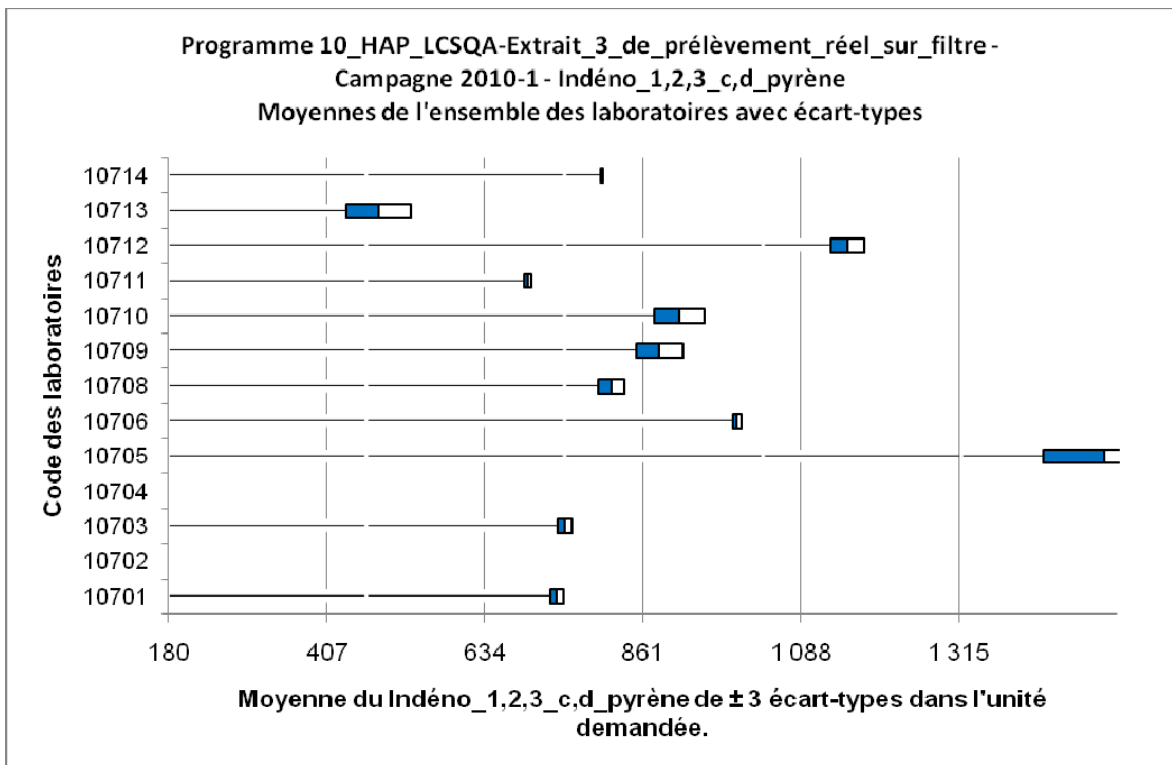
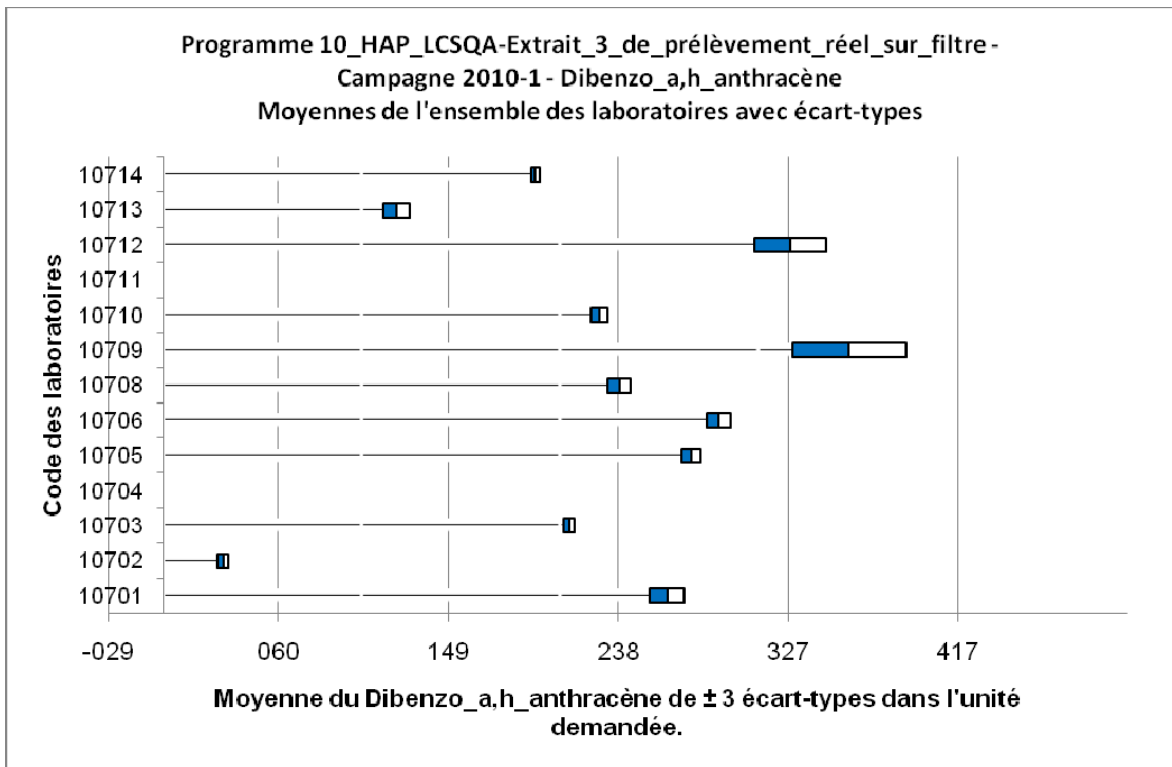
ANNEXE 12

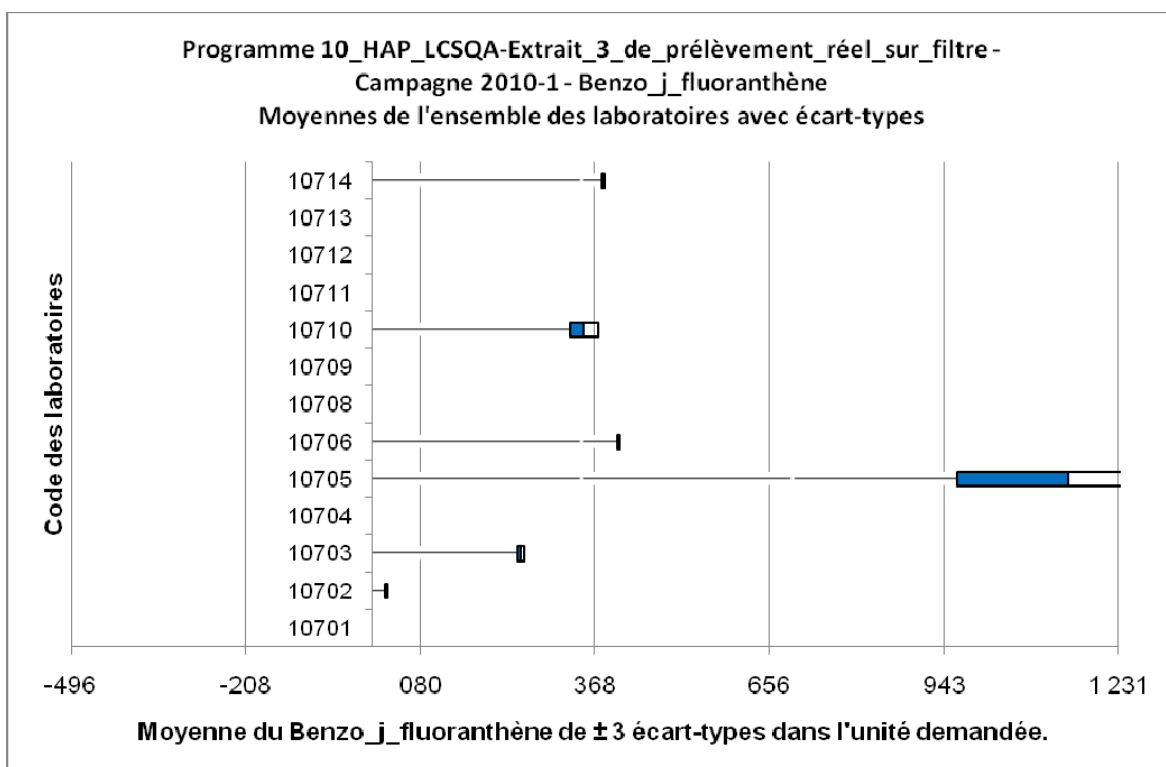
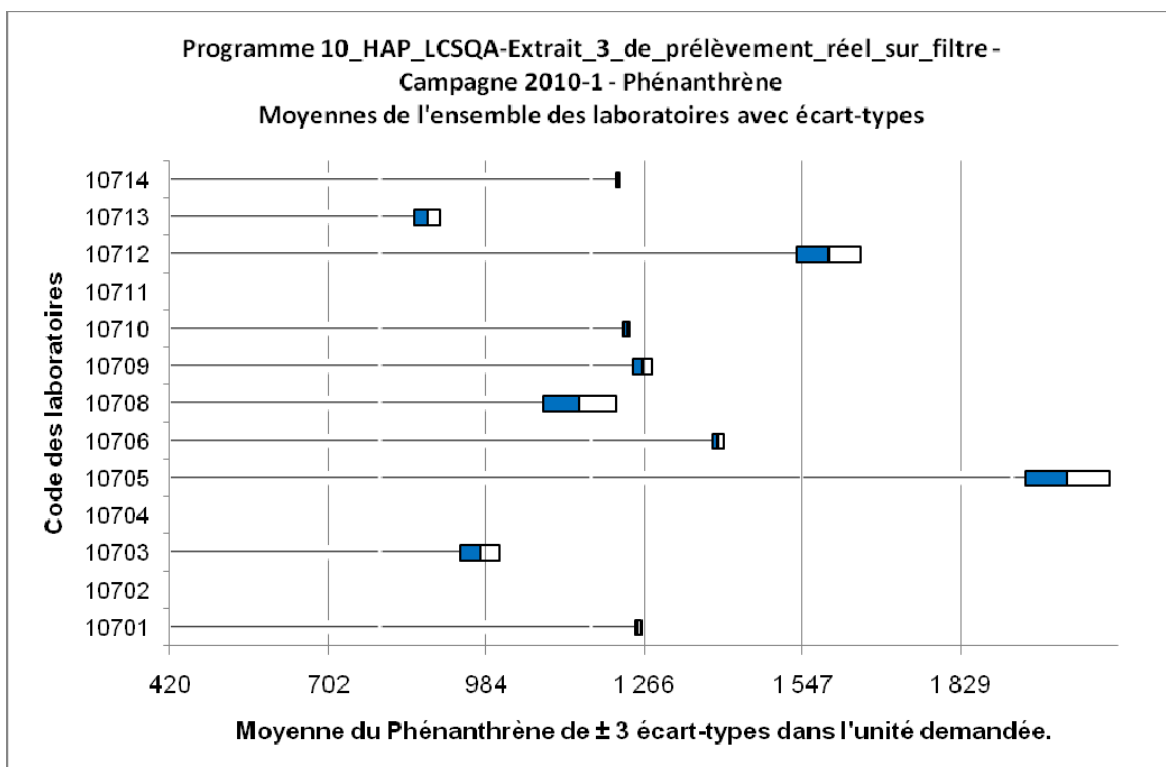
(5pages)

Courbes de répartition statistique pour l'extrait 3

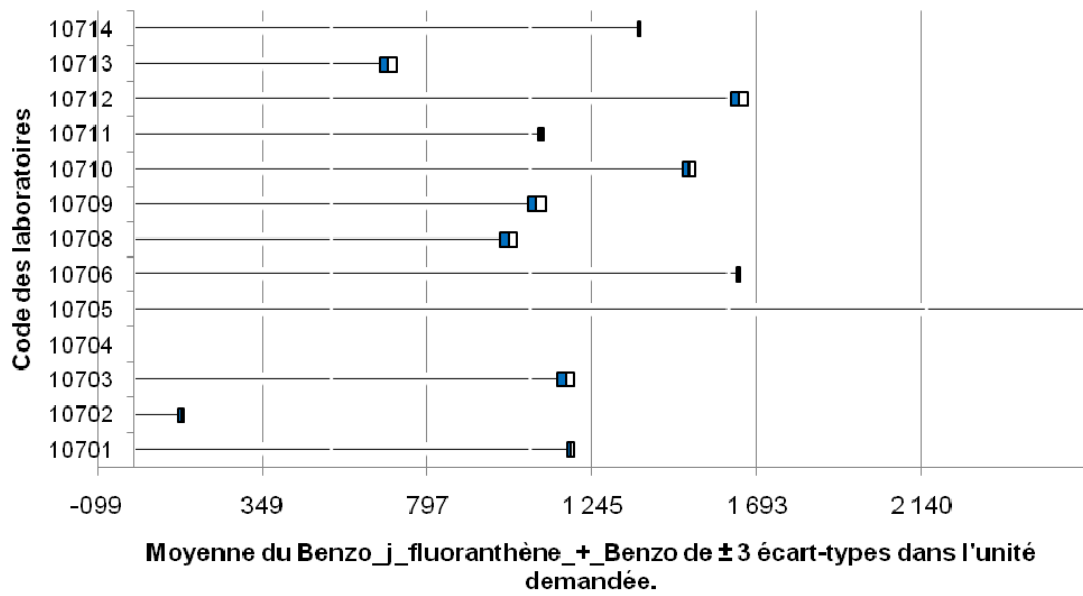








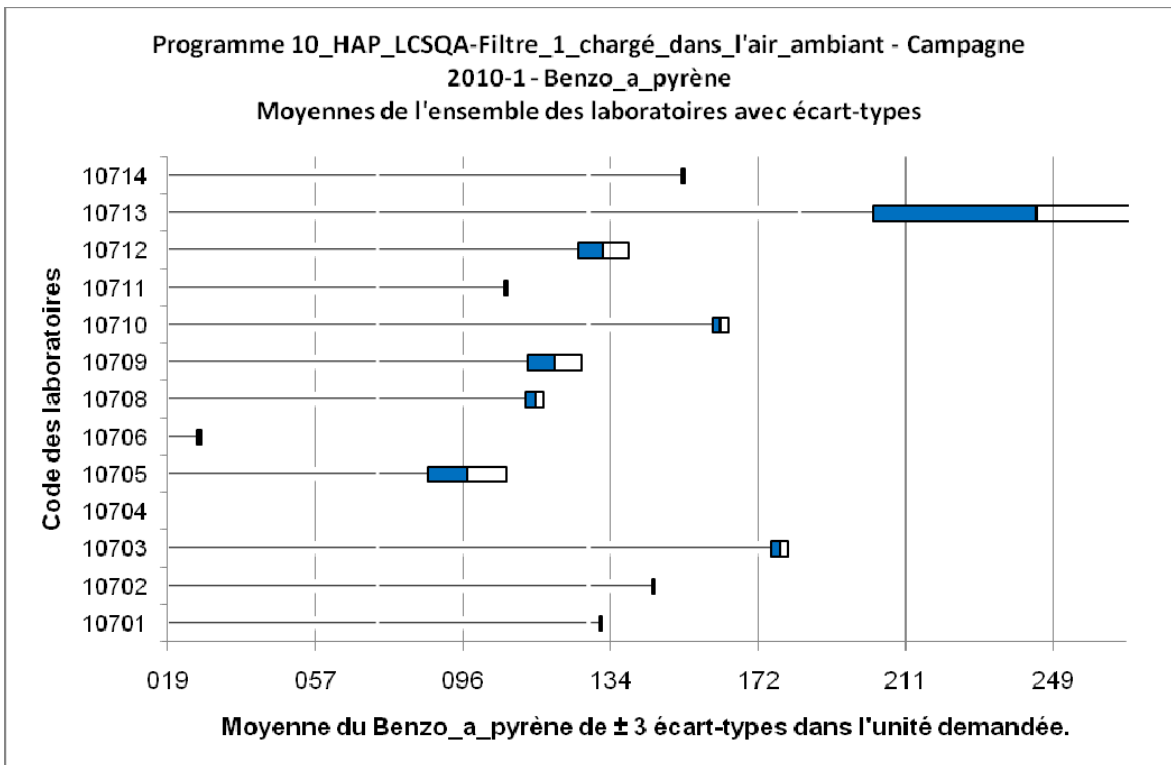
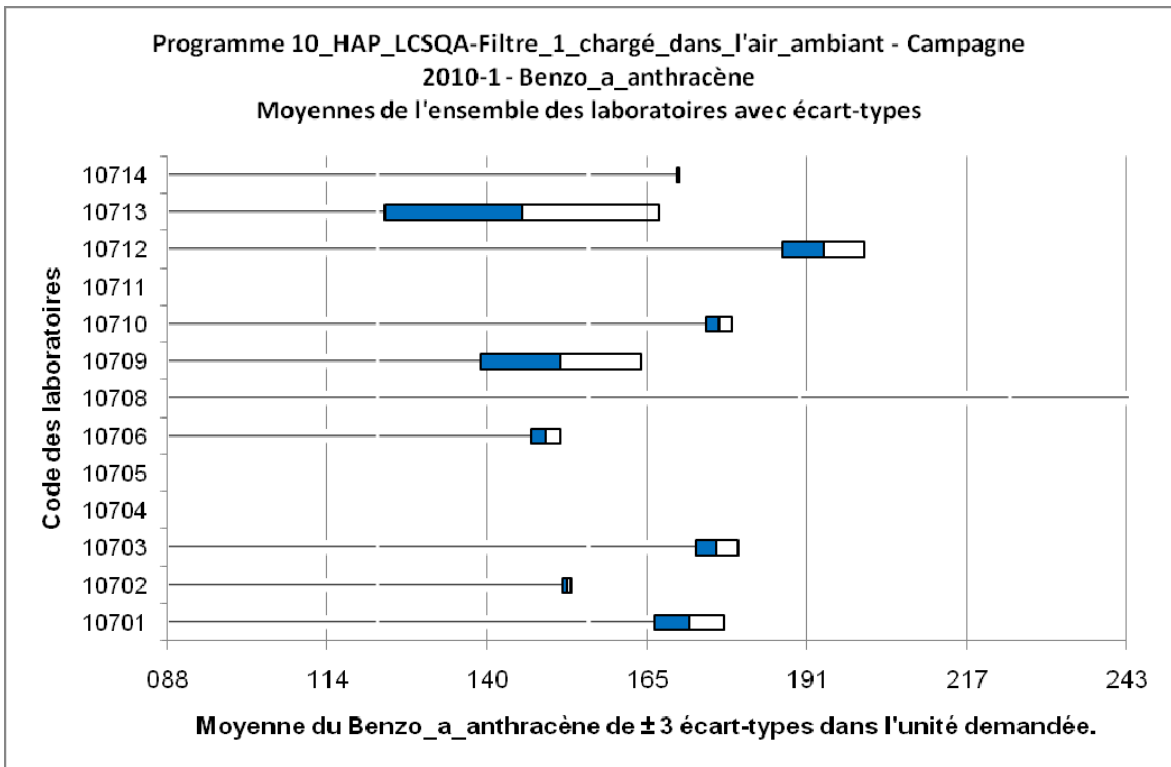
Programme 10_HAP_LCSQA-Extrait_3_de_prélèvement_réel_sur_filtre -
Campagne 2010-1 - B(b)F + B(j)F + B(k)F
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

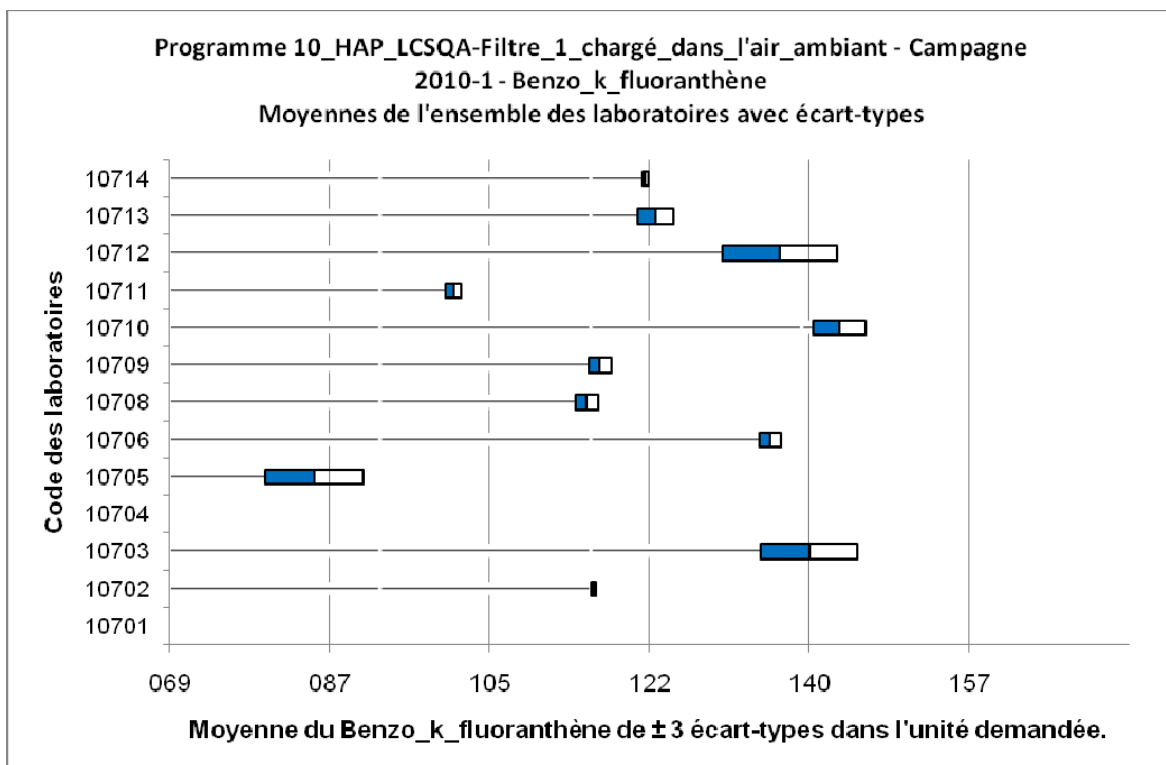
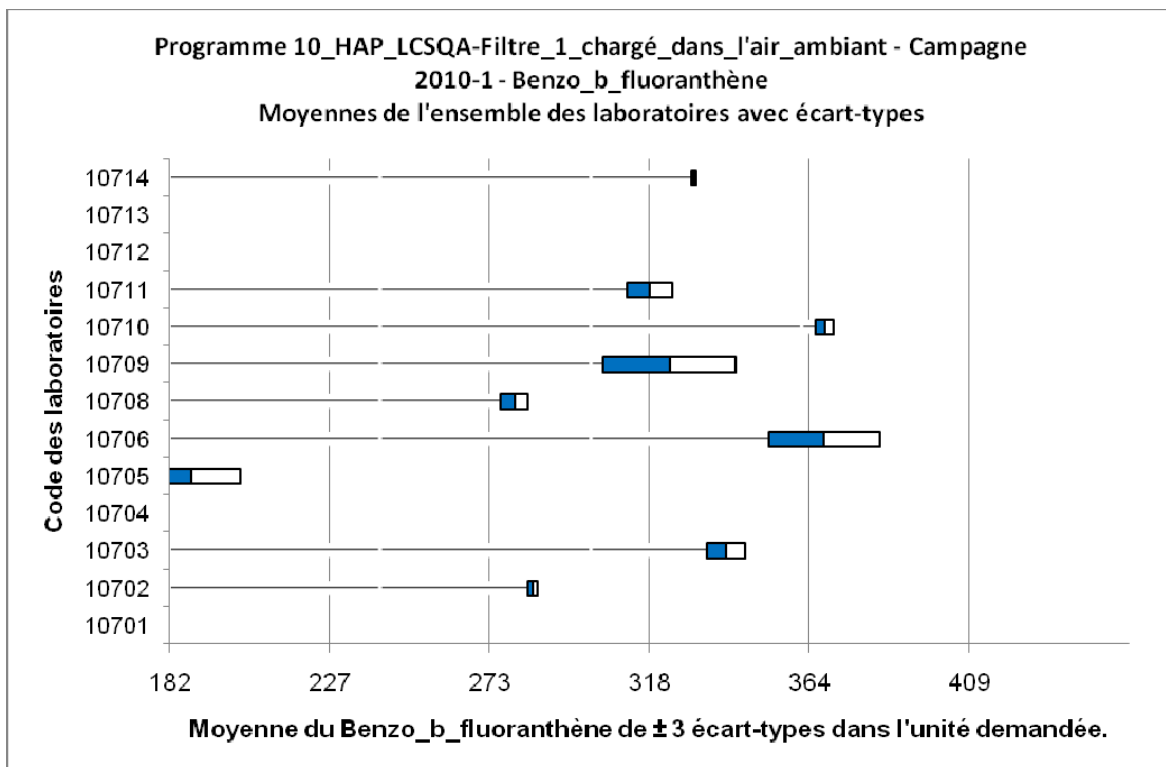


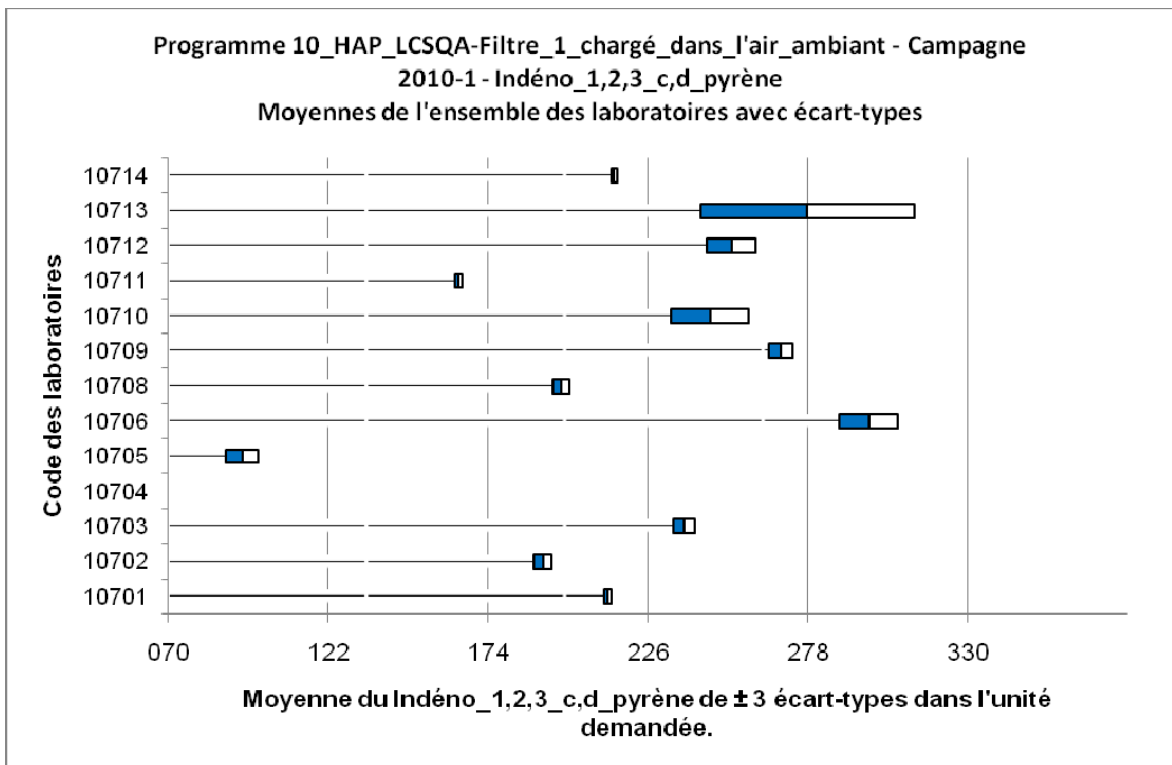
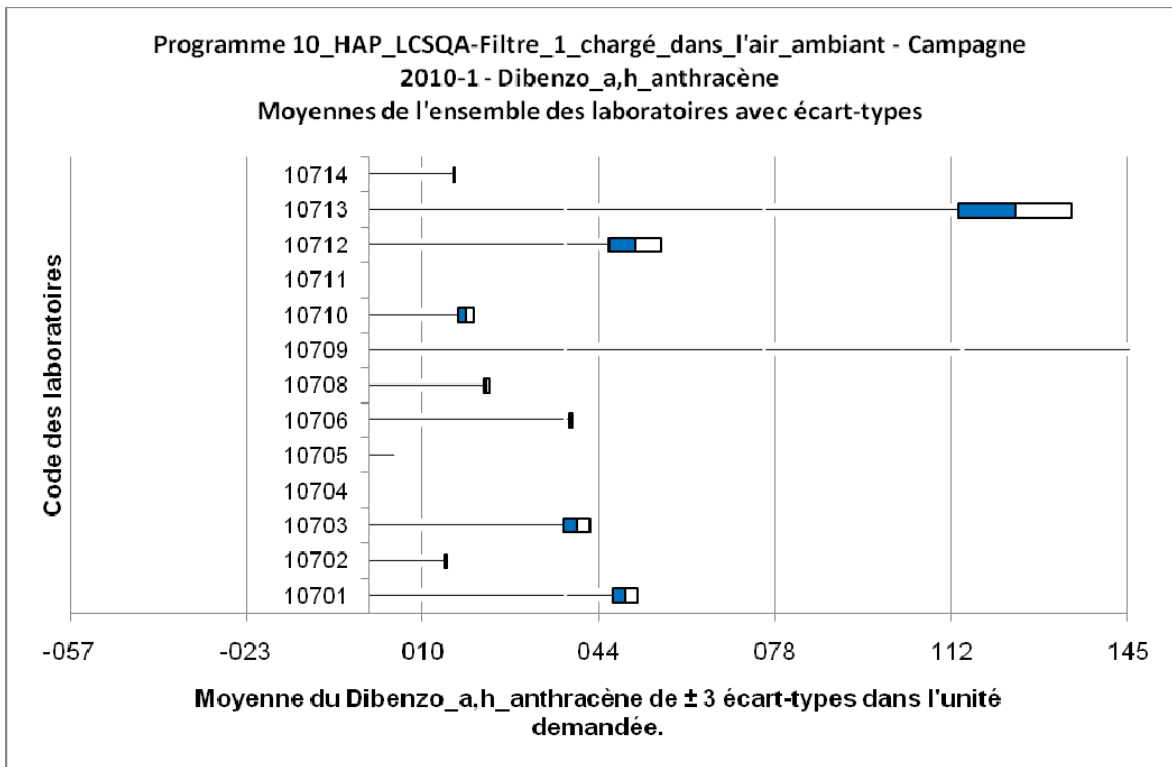
ANNEXE 13

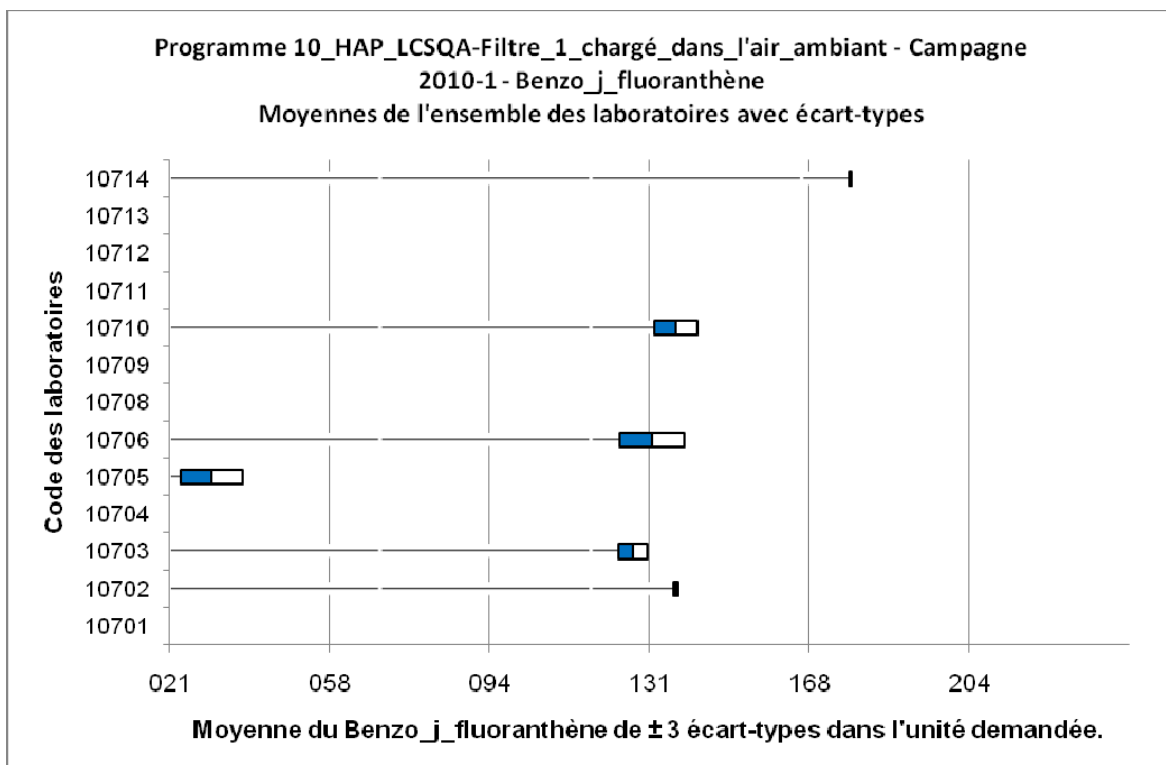
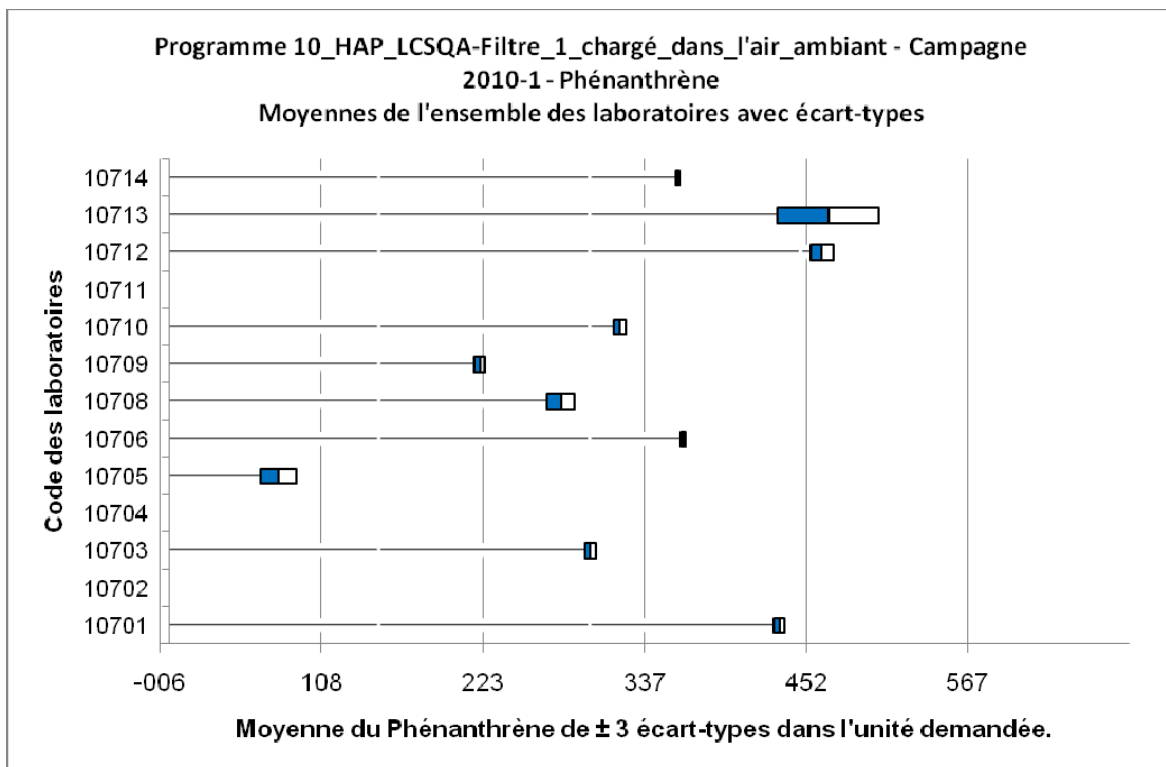
(5 pages)

Courbes de répartition statistique pour le filtre 1

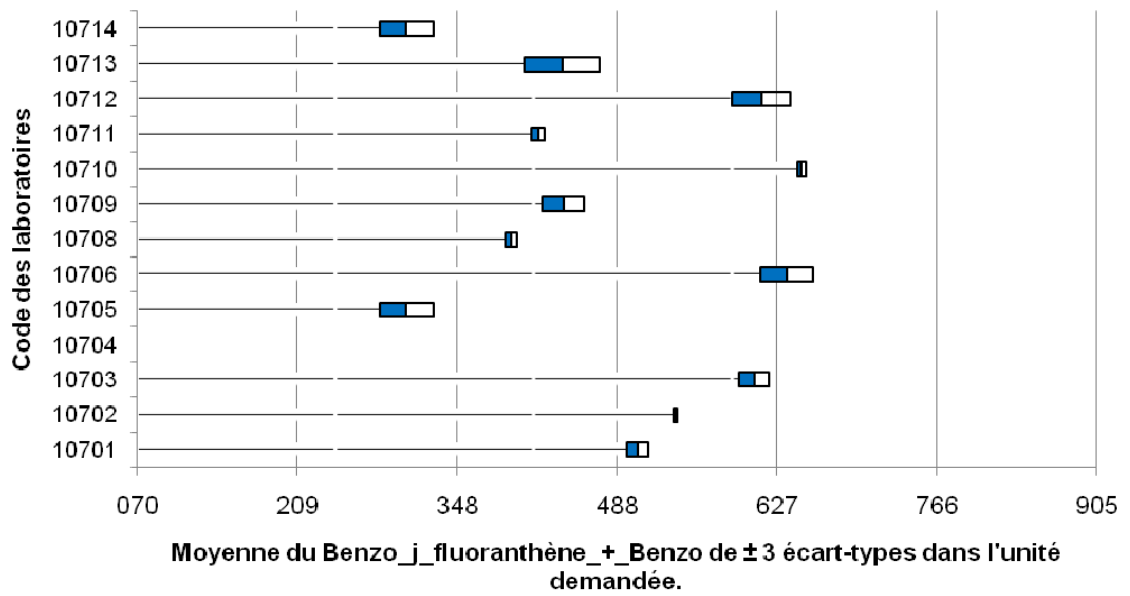








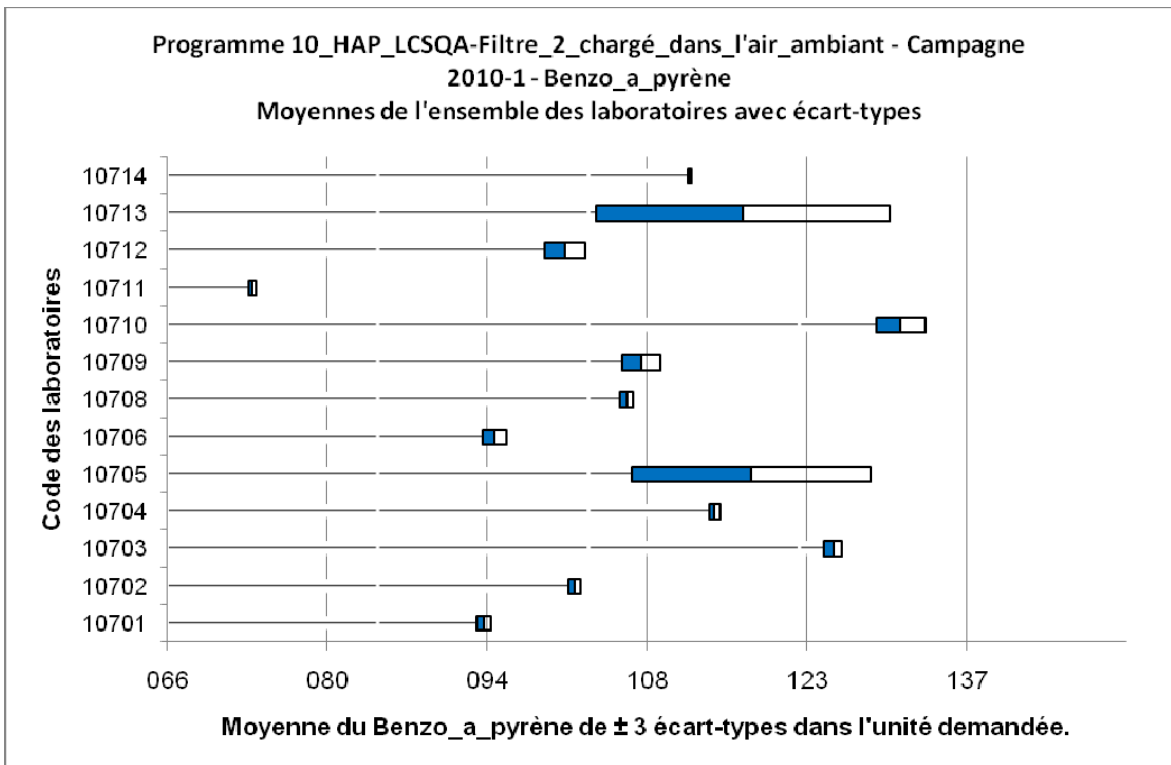
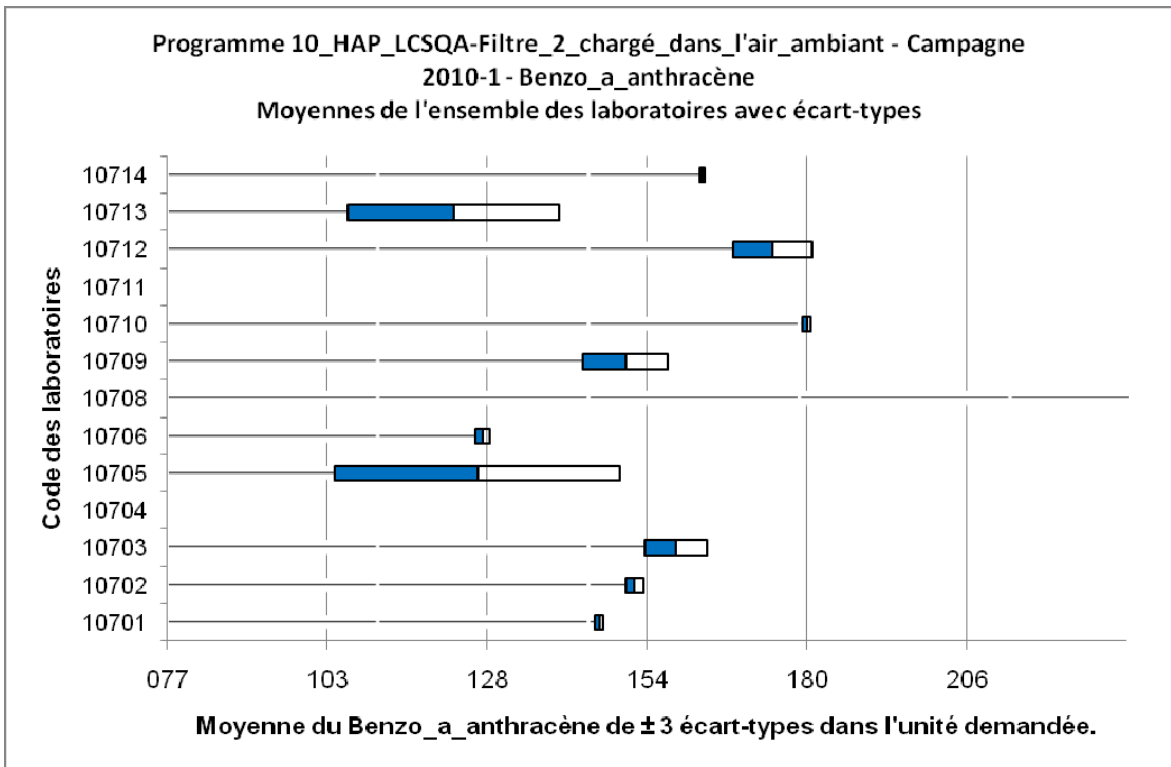
Programme 10_HAP_LCSQA-Filtre_1_chargé_dans_l'air_ambient - Campagne
 2010-1 B(b)F + B(j)F + B(k)F
 Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

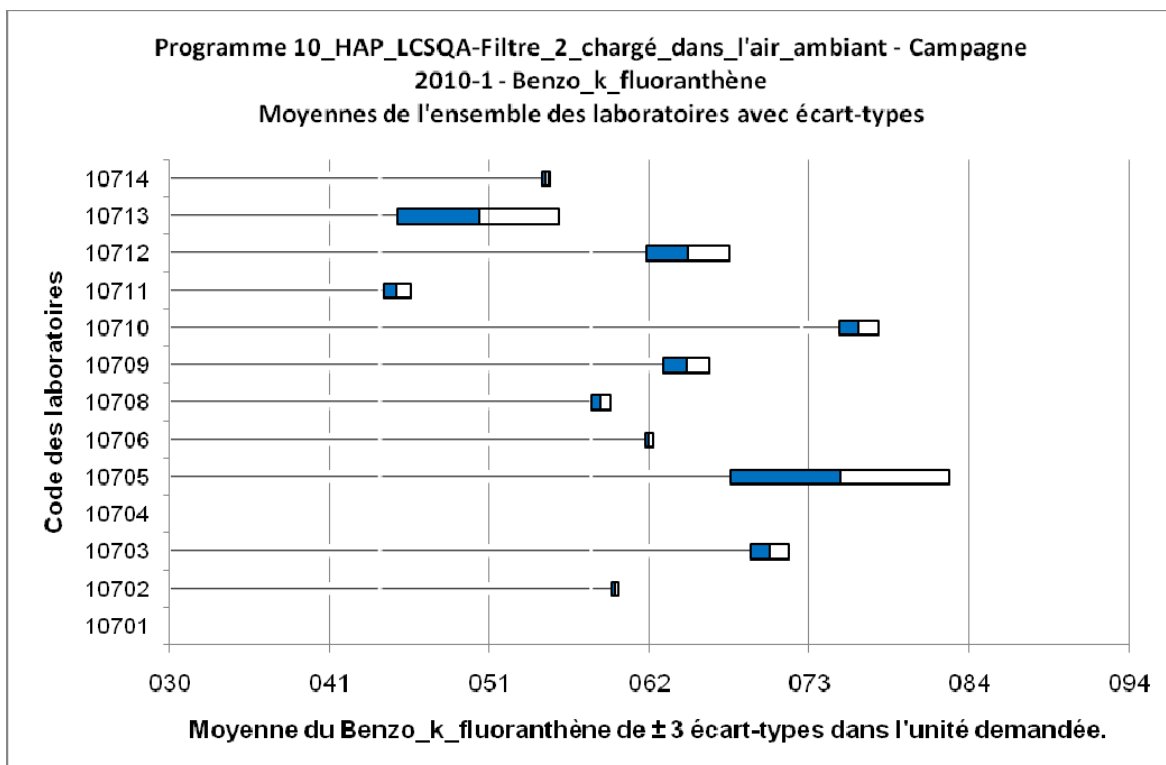
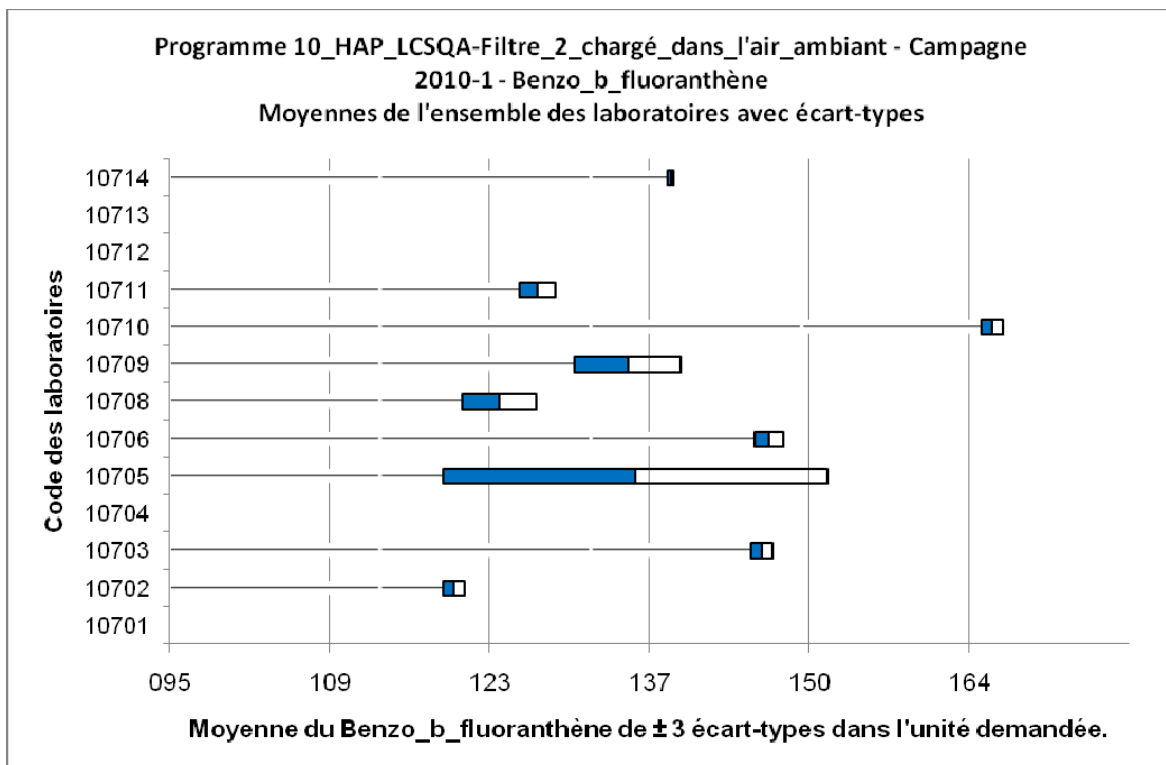


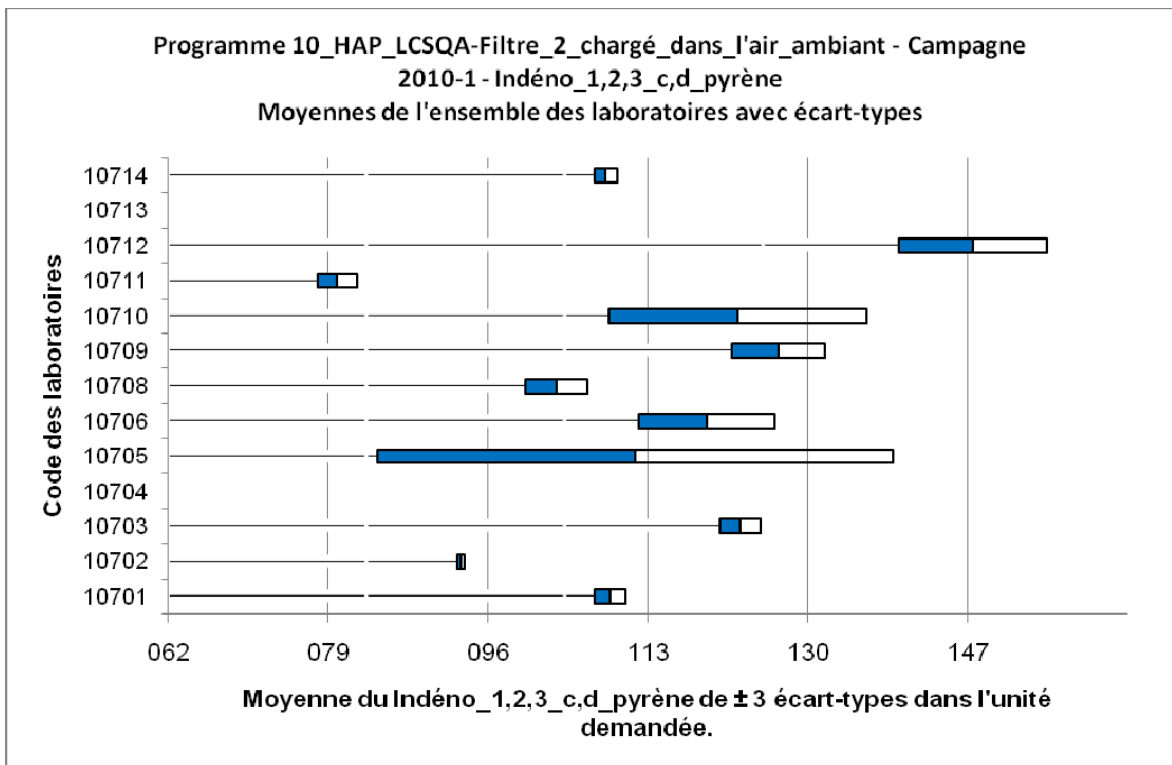
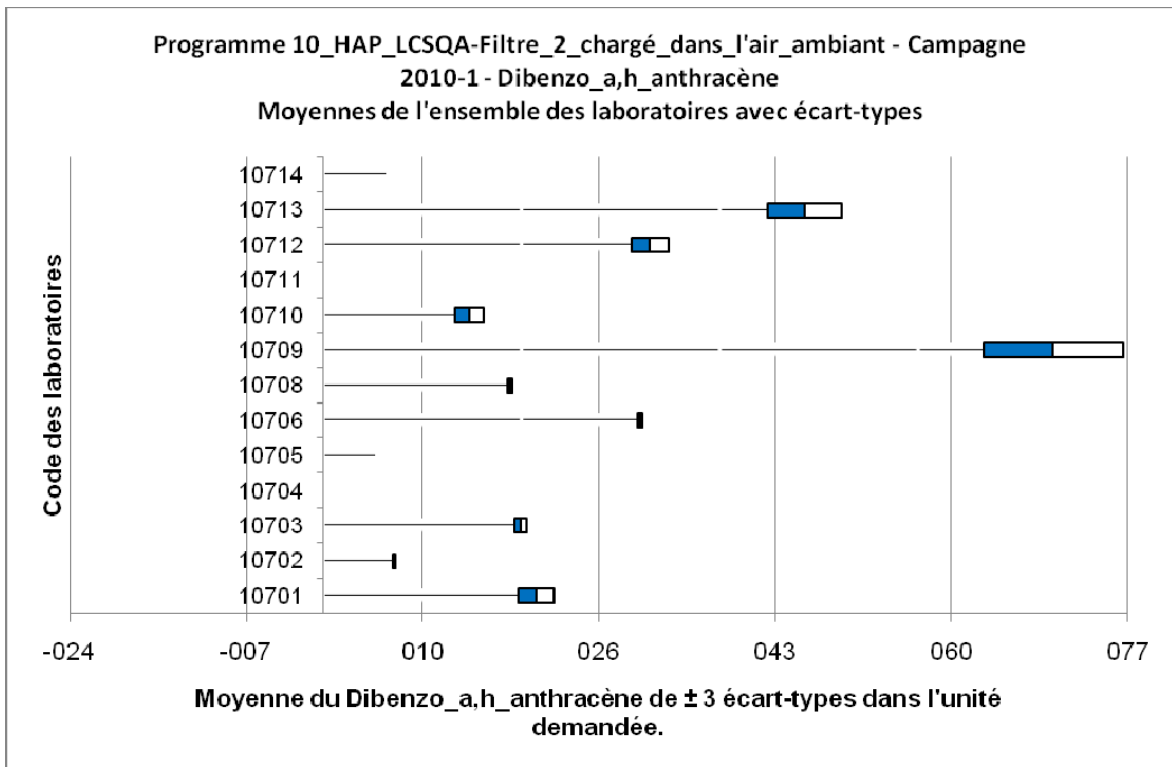
ANNEXE 14

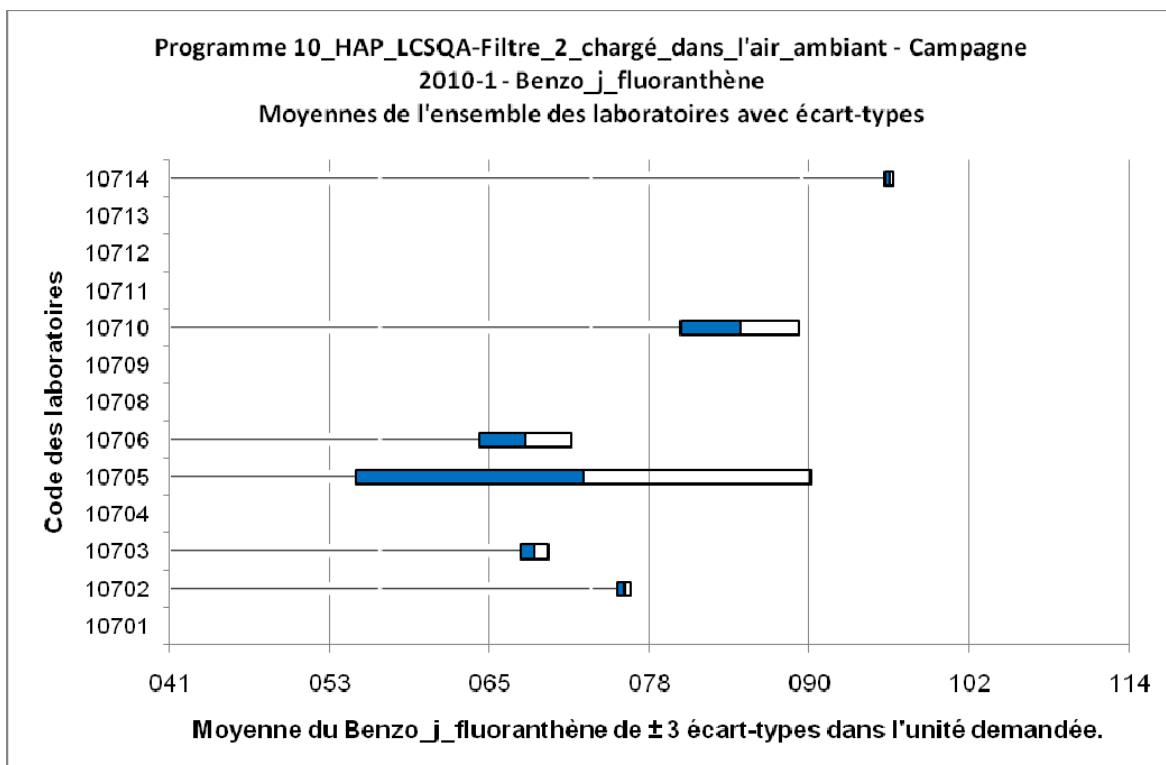
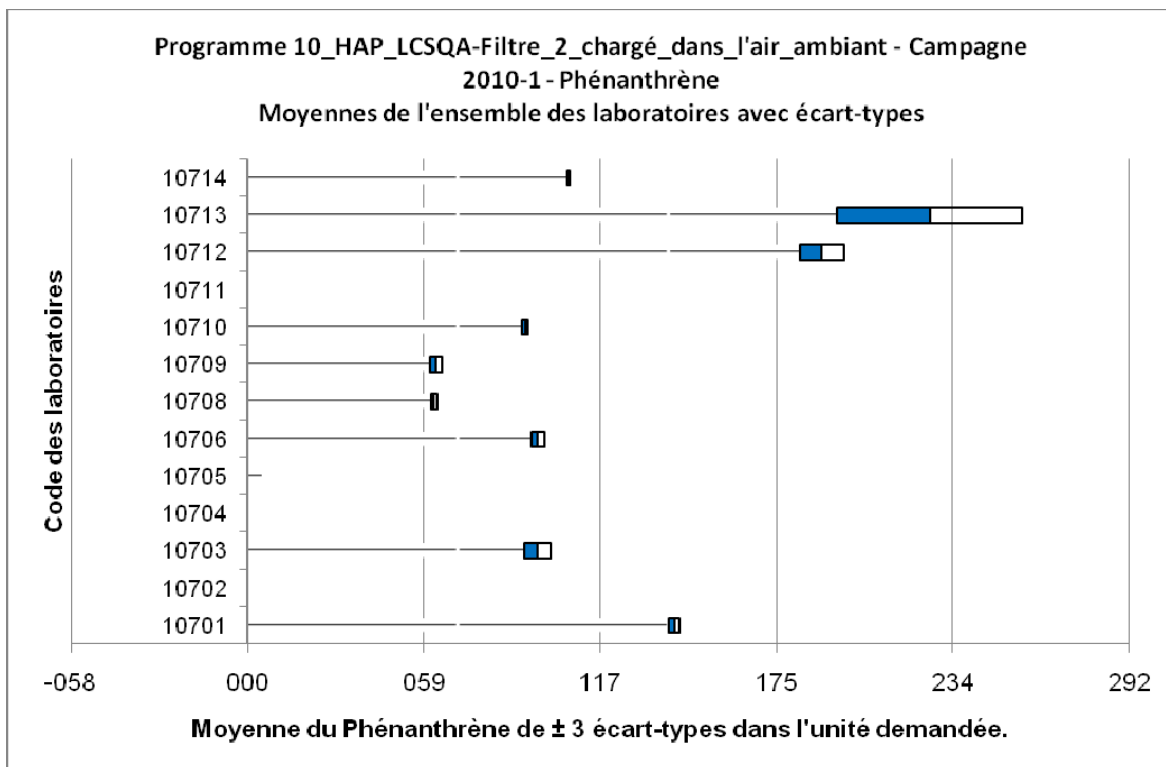
(5 pages)

Courbes de répartition statistique pour le filtre 2

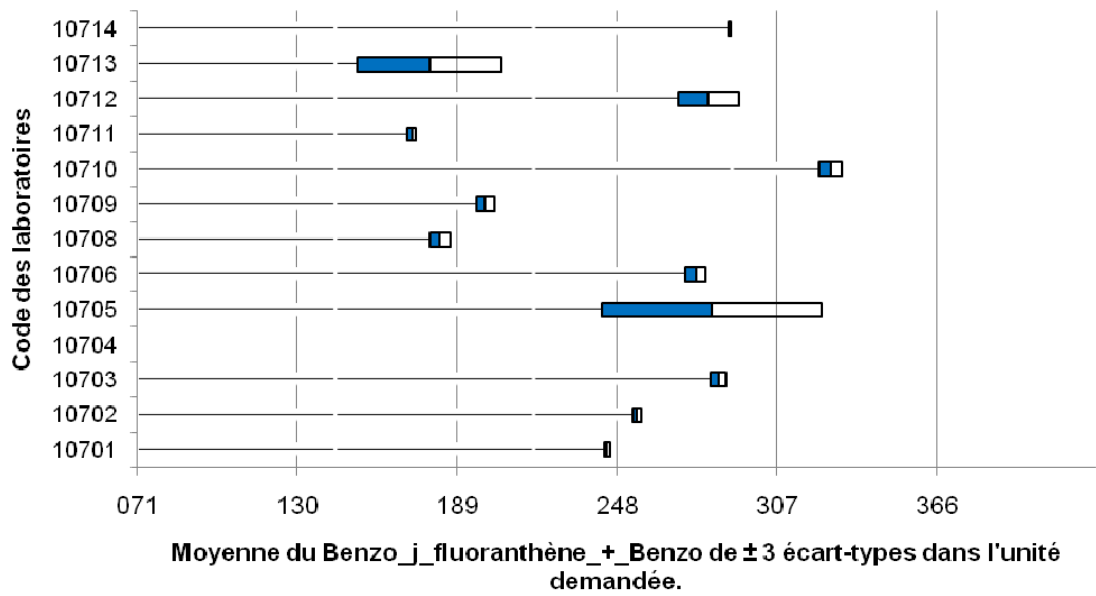








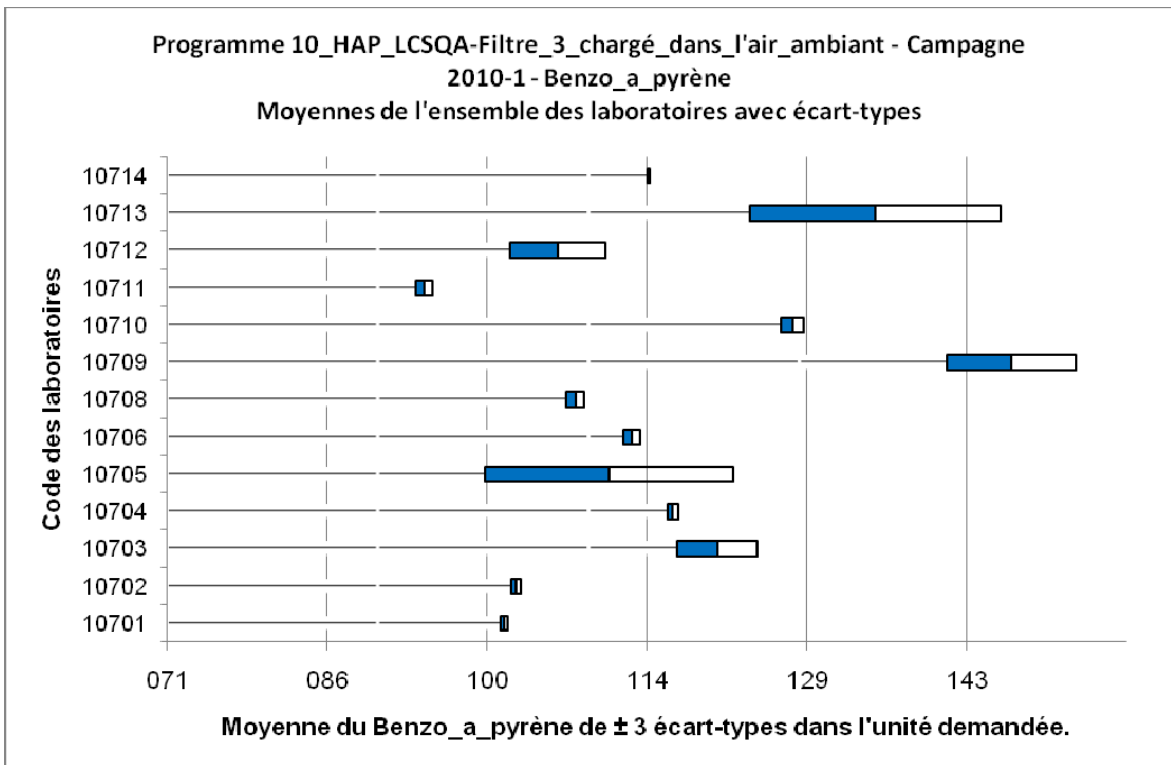
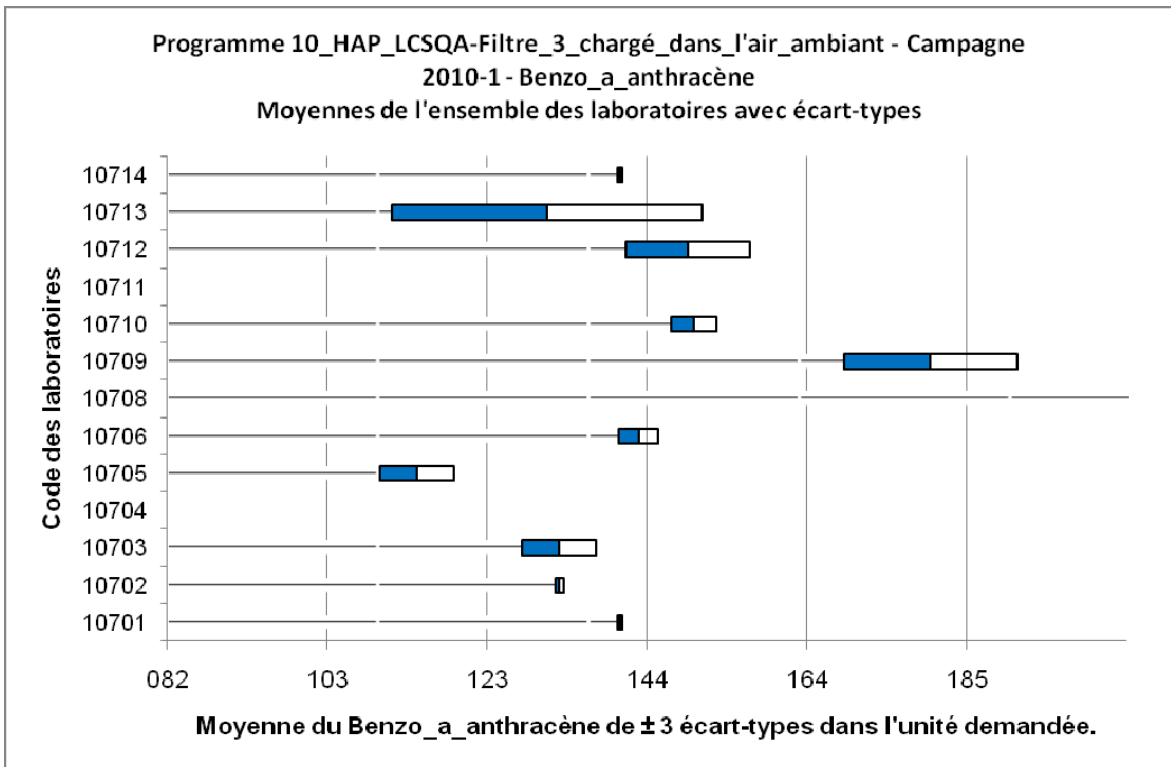
Programme 10_HAP_LCSQA-Filtre_2_chargé_dans_l'air_ambient - Campagne
 2010-1 - B(b)F + B(j)F + B(k)F
 Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

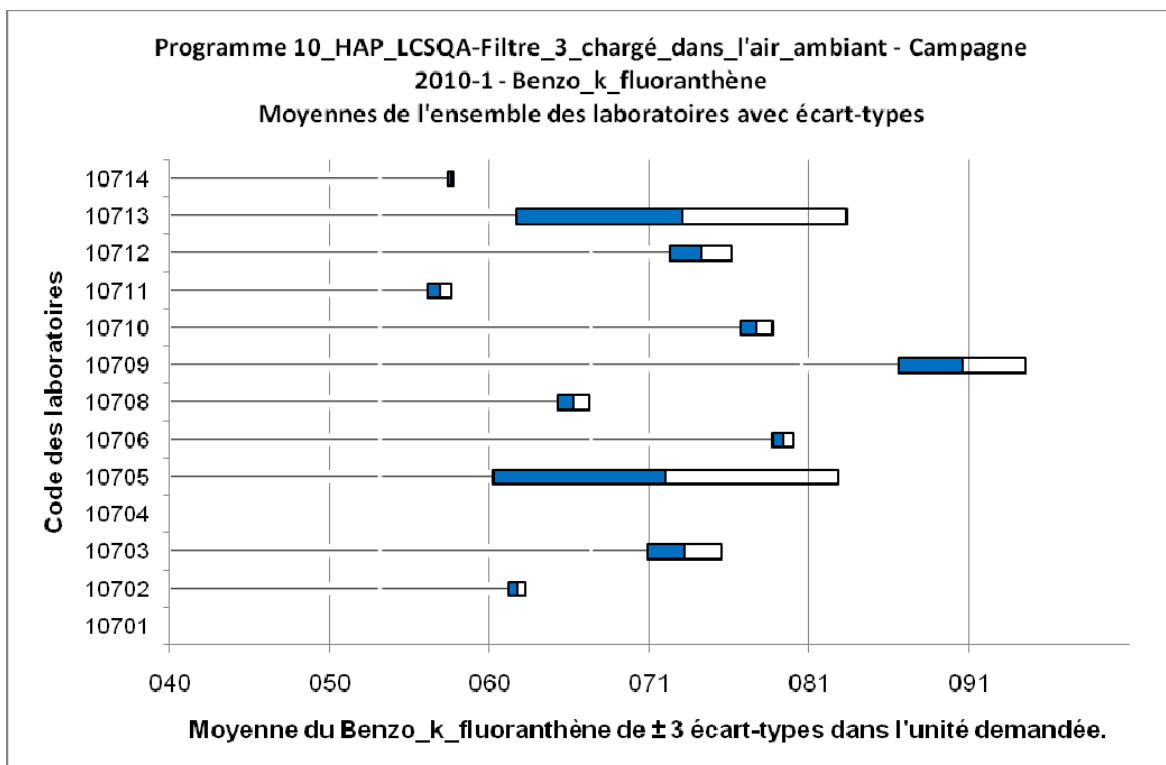
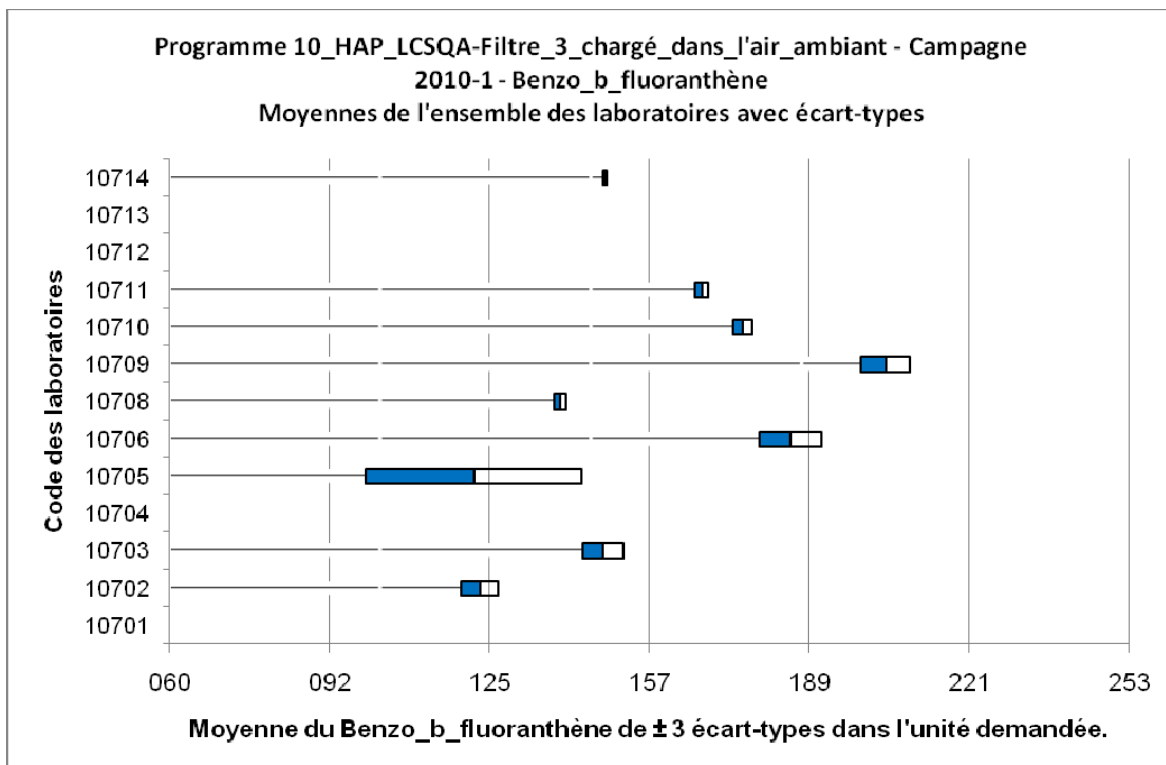


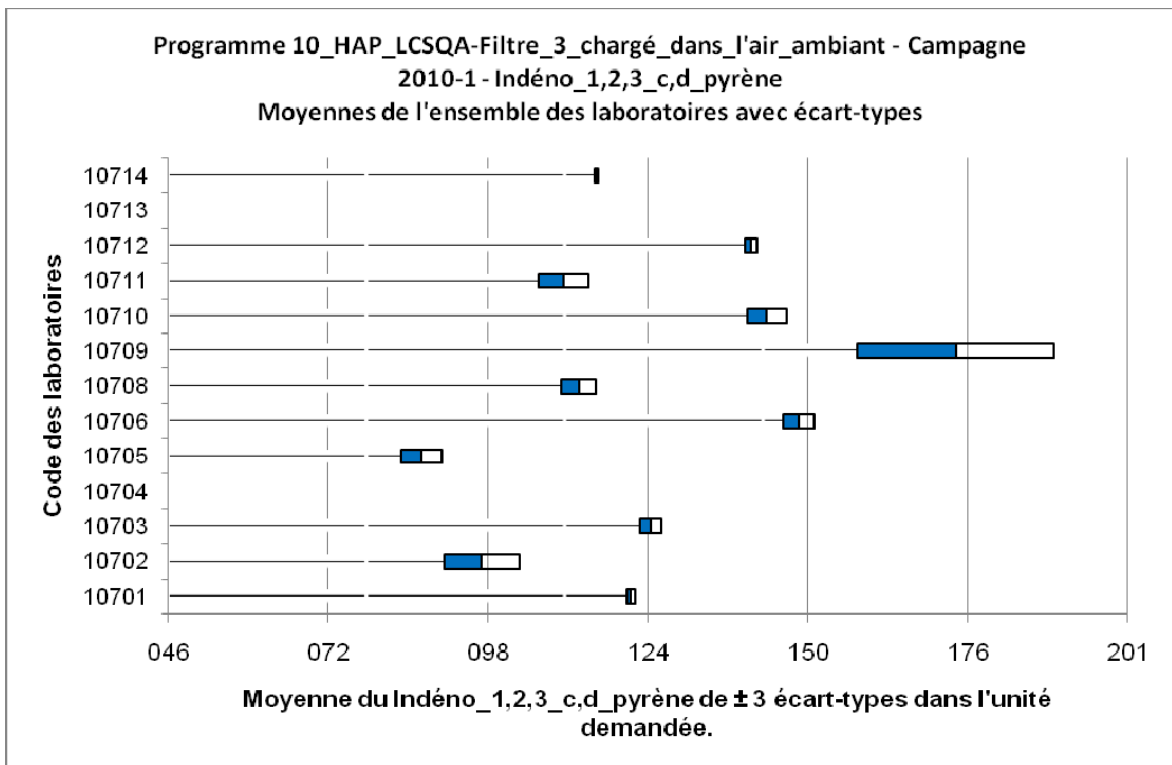
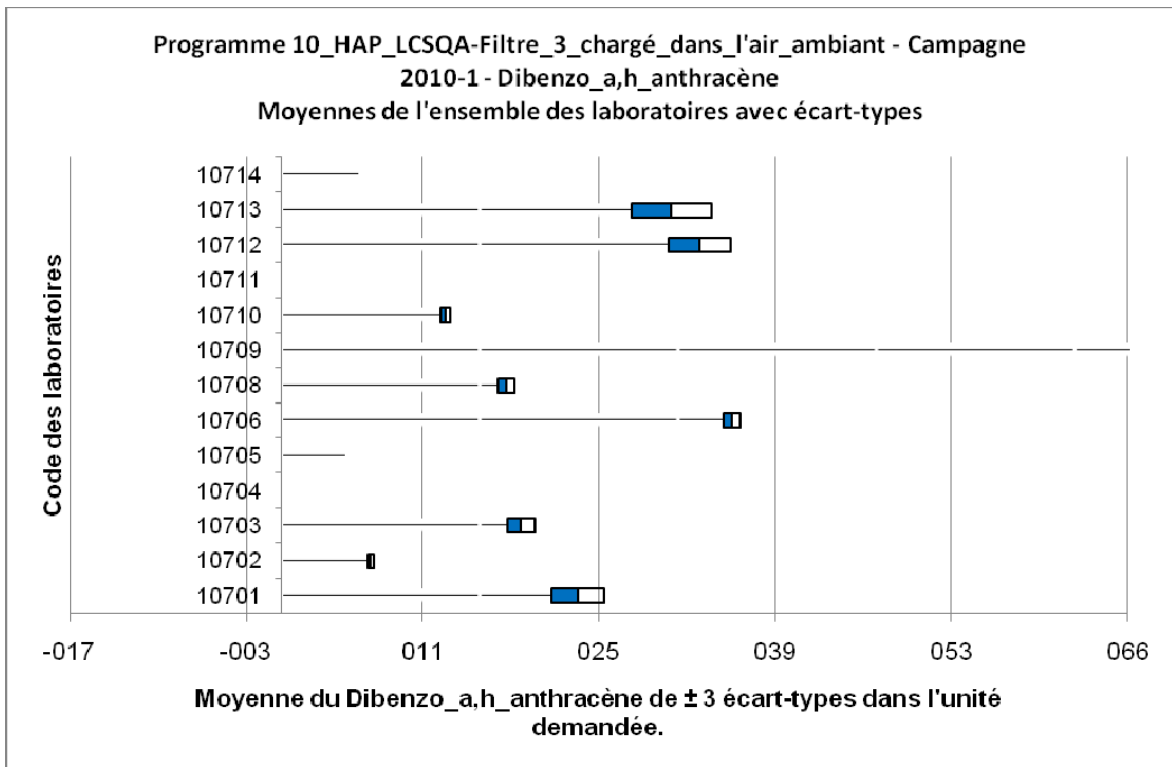
ANNEXE 15

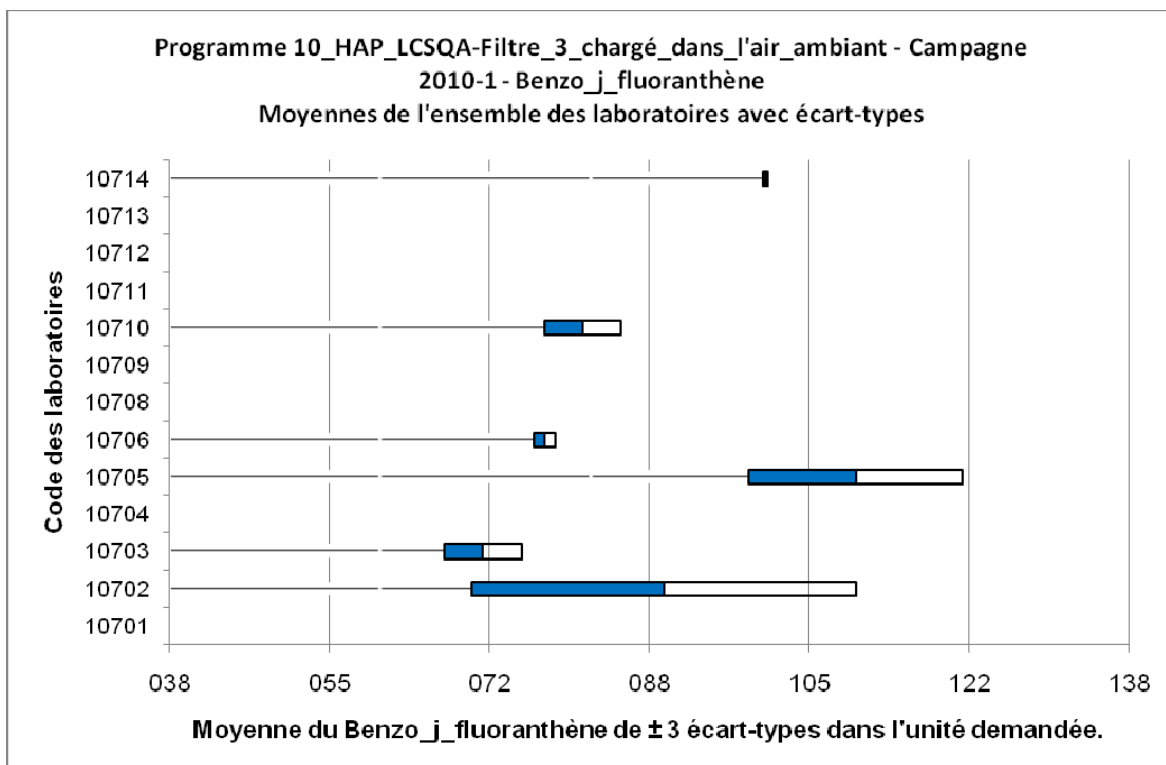
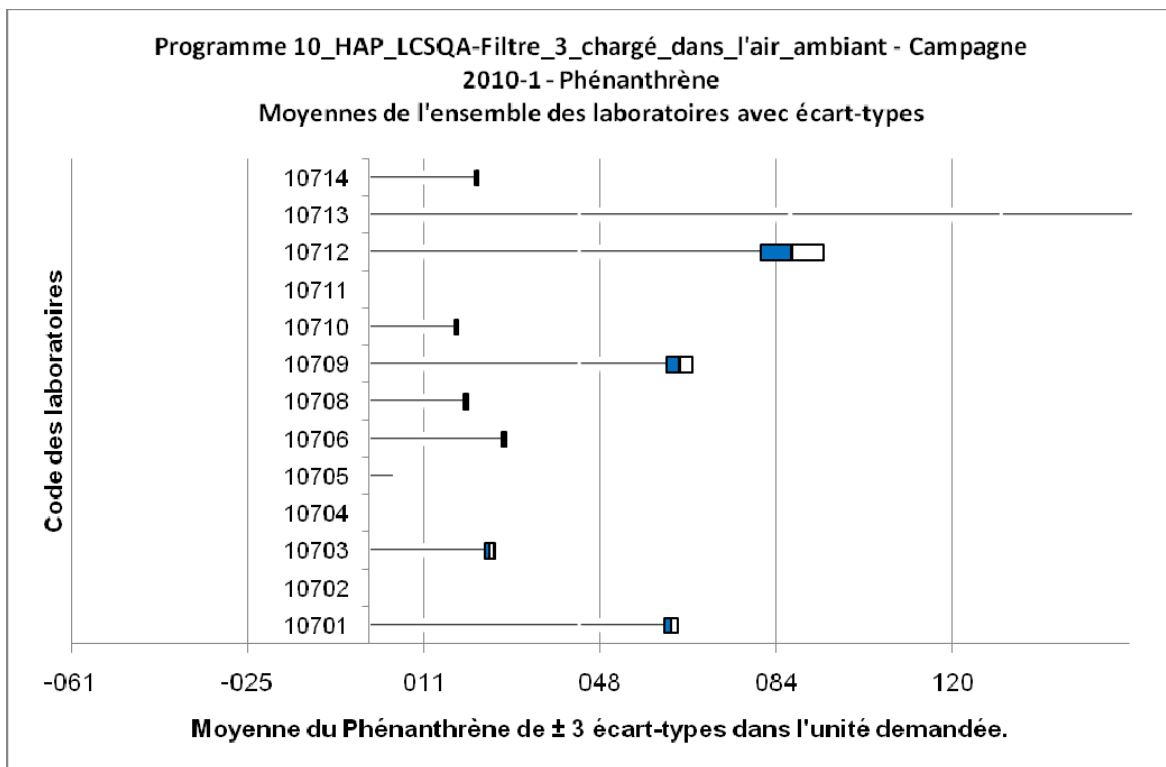
(5 pages)

Courbes de répartition statistique pour le filtre 3

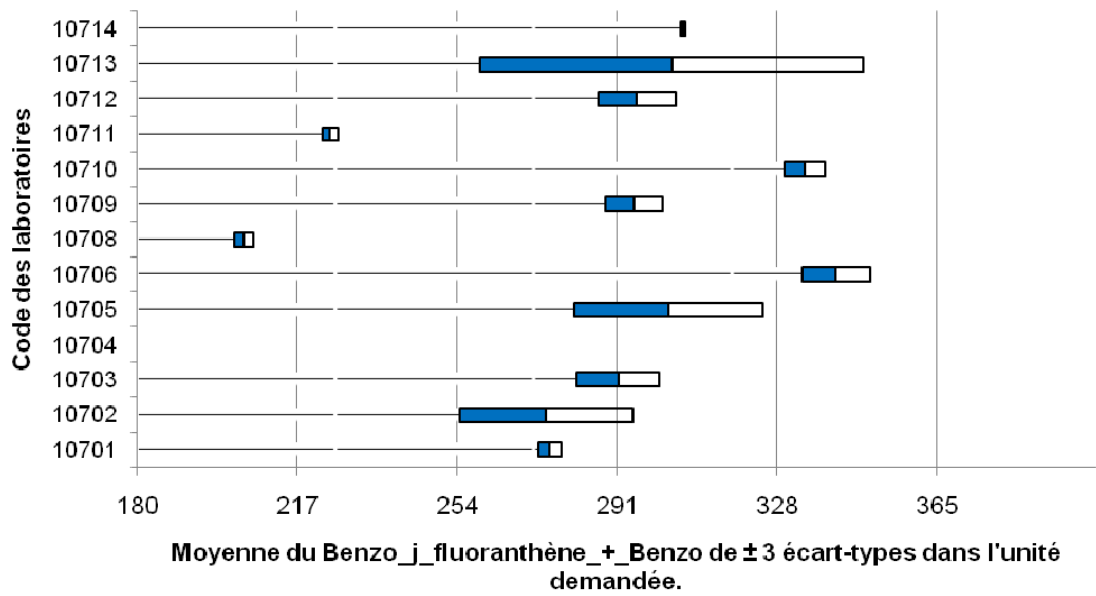








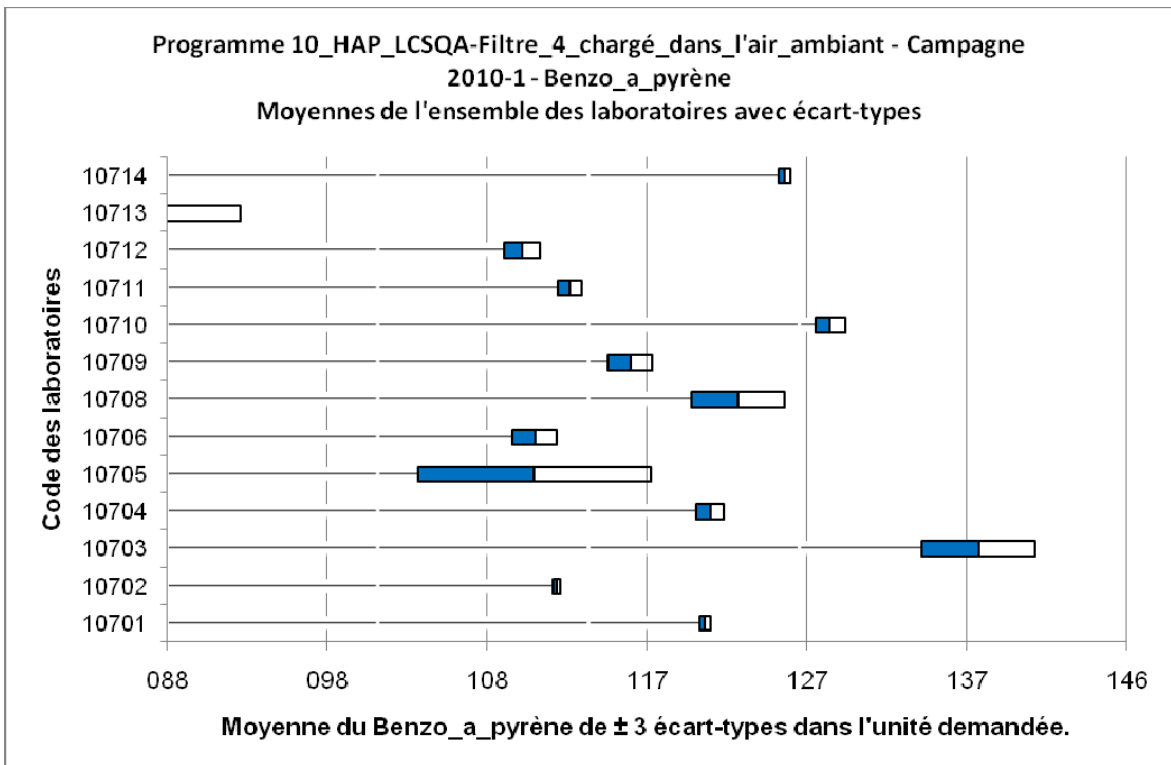
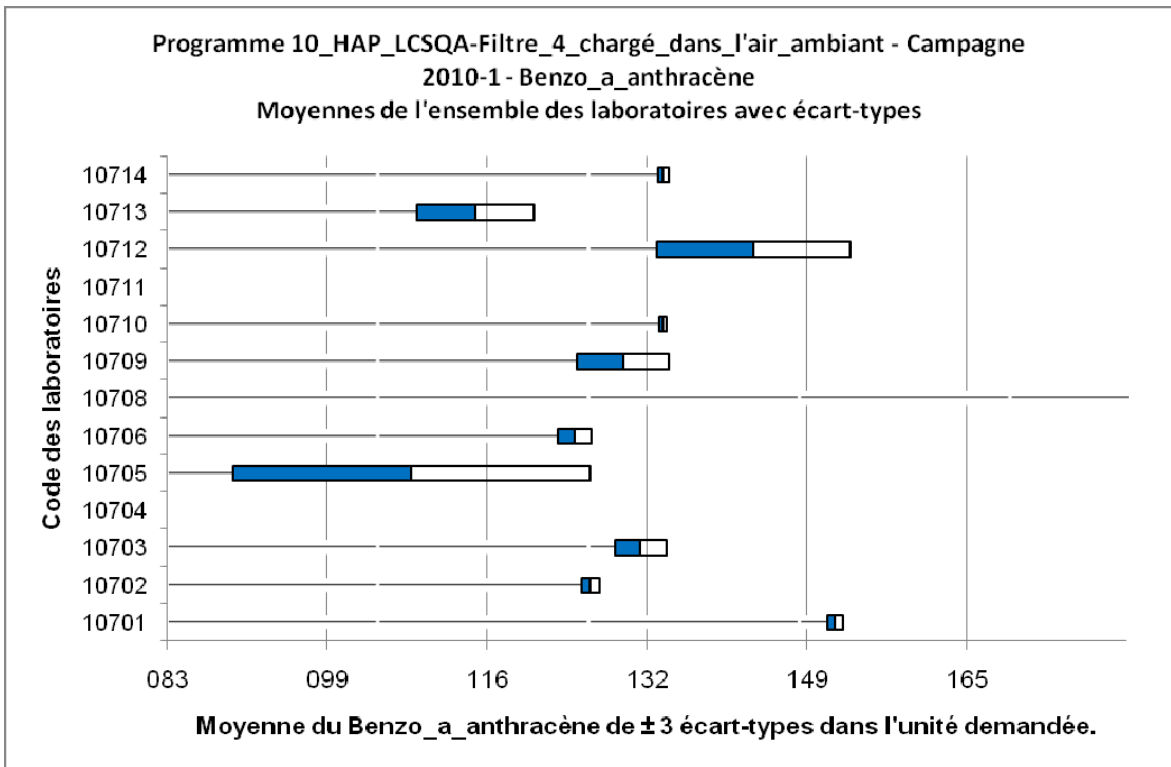
Programme 10_HAP_LCSQA-Filtre_3_chargé_dans_l'air_ambient - Campagne
2010-1 - B(b)F + B(j)F + B(k)F
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

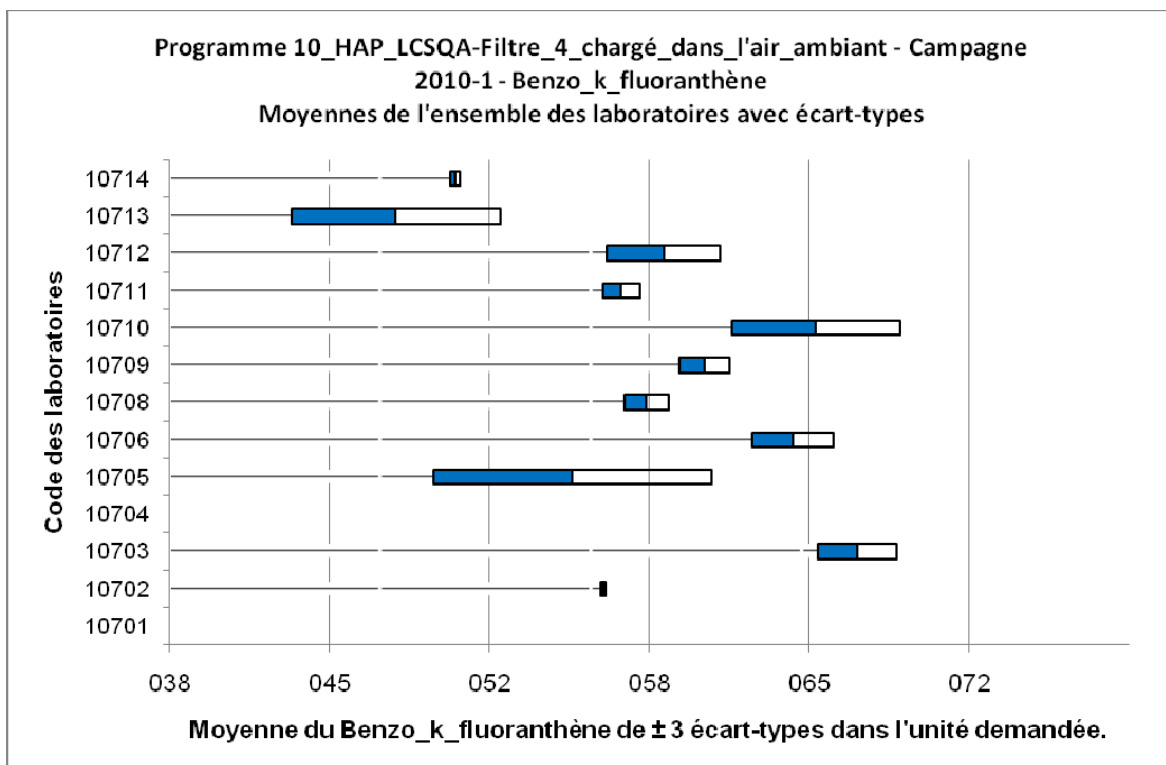
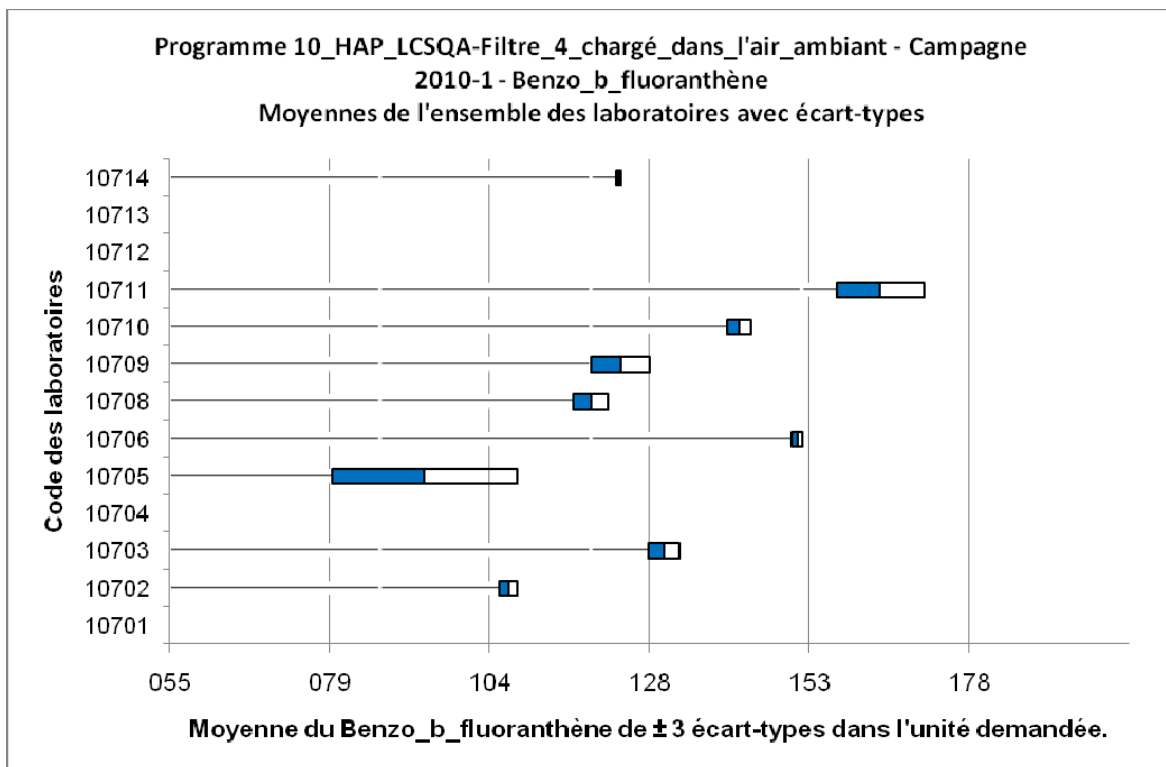


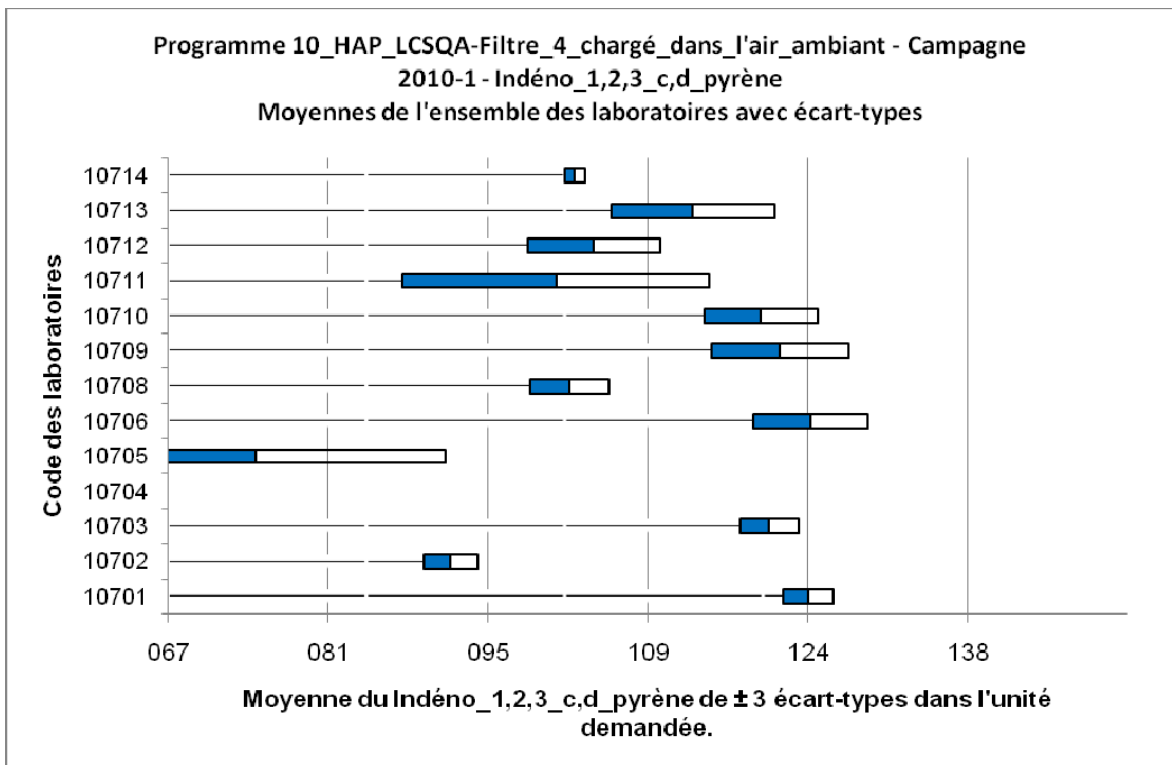
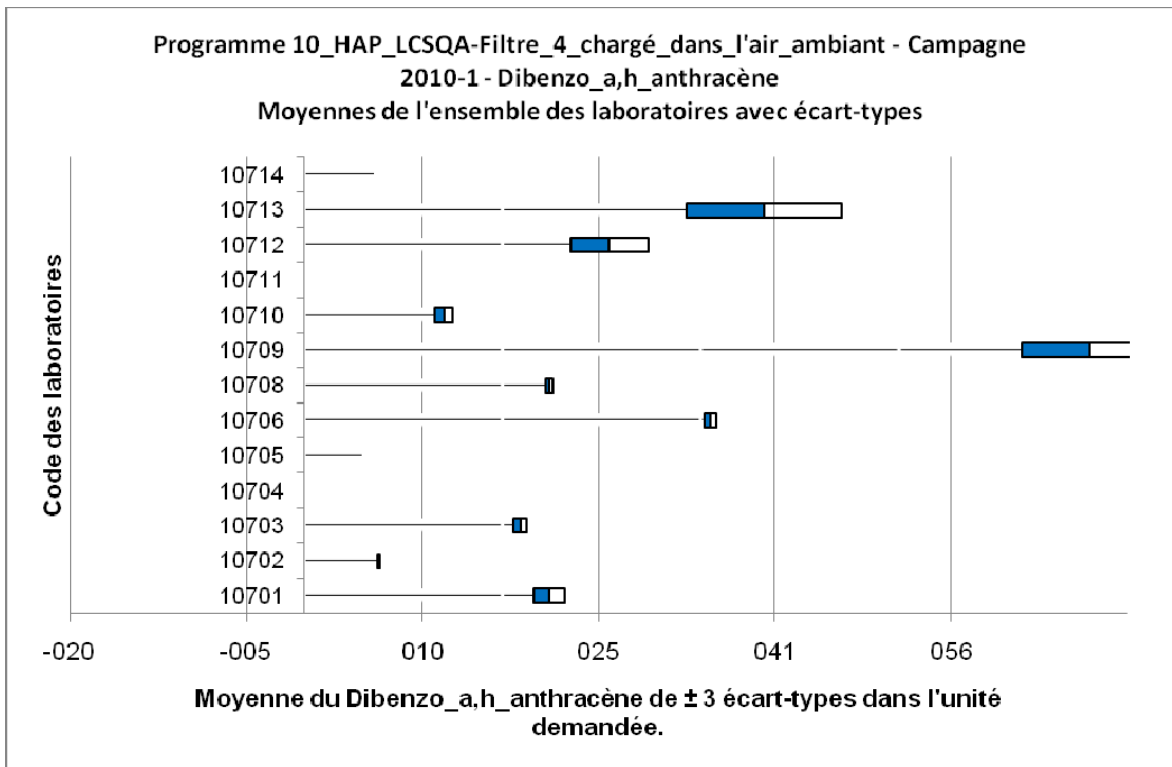
ANNEXE 16

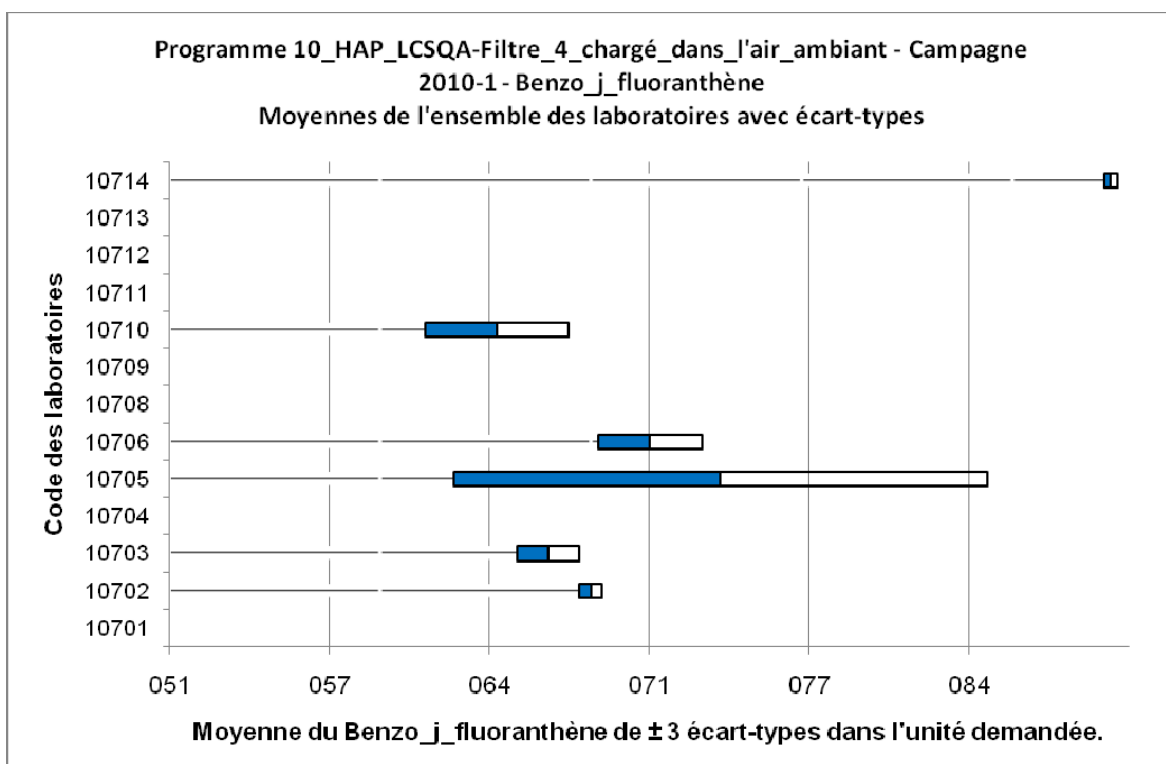
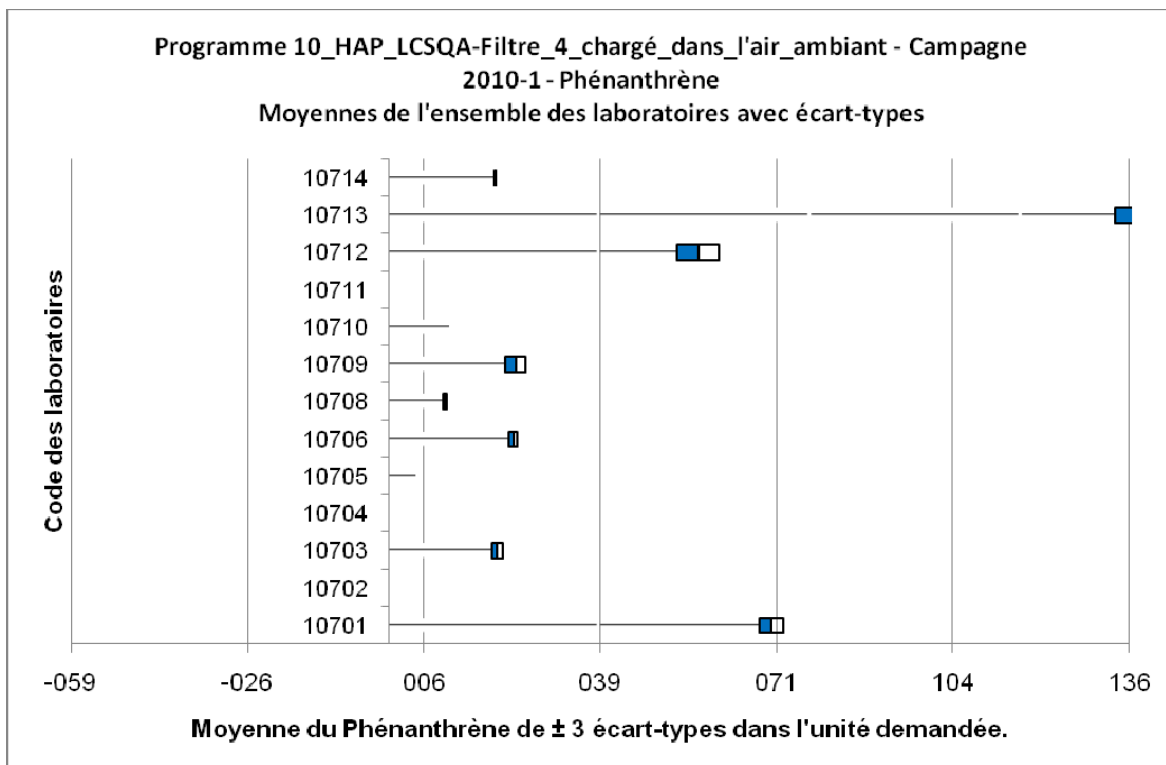
(5 pages)

Courbes de répartition statistique pour le filtre 4









Programme 10_HAP_LCSQA-Filtre_4_chargé_dans_l'air_ambiant - Campagne
2010-1 - B(b)F + B(j)F + B(k)F
Moyennes de l'ensemble des laboratoires avec écart-types

