



Comparaison interlaboratoires sur l'analyse des HAP dans l'air ambiant




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

COMPARAISON INTERLABORATOIRES SUR L'ANALYSE DES HAP DANS L'AIR AMBIANT

S.VERLHAC, E.LEOZ, A.ALBINET
J.CABILLIC, B.LALERE, C.FALLOT

Octobre 2014

Ce rapport annule et remplace le rapport d'essai provisoire présentant les données brutes
référéncé DRC-14-144350-05622A.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Stéphane VERLHAC	Eva LEOZ	Nicolas ALSAC
Qualité	Responsable étude de l'Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle CARA Direction des Risques Chroniques
Visa			



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

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

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
GLOSSAIRE	8
DEFINITIONS ET LEGENDES UTILISEES.....	9
DOCUMENTS DE REFERENCE.....	11
1. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI	12
1.1 Organisation de l'essai	12
1.2 Laboratoires participants	12
1.3 Choix des HAP.....	12
1.4 Preparation et validation des matériaux	13
1.4.1 Préparation des matériaux d'essais	13
1.4.1.1 Solutions étalons (LNE).....	14
1.4.1.2 Matériaux liquides « Extraits de filtres » (INERIS).....	14
1.4.1.3 Matériaux solides « filtres » (INERIS).....	14
1.4.2 Caractérisation des matériaux d'essai	14
1.4.2.1 Certification des solutions étalons	15
1.5 Exploitation statistique des résultats.....	16
2. RESULTATS DE LA COMPARAISON INTER LABORATOIRES	18
2.1 Filtre F1.....	19
2.2 Filtre F2.....	22
2.3 Filtre F3.....	25
2.4 Extrait EX1	27
2.5 Extrait EX2	30
2.6 Solution étalon ET1	33
2.7 Solution étalon ET2	36
2.8 Solution étalon ET3	39
3. HISTORIQUE DES PARTICIPANTS.....	42
4. CONCLUSION	44

RESUME

Dans le cadre de la mise en œuvre des demandes qualité fixés par le ministère chargé de l'environnement, un essai de comparaison inter laboratoires (CIL) analytique a été organisé par le LCSQA (l'INERIS en collaboration avec le LNE) au premier semestre 2014 pour les laboratoires d'analyse sous-traitants des AASQA. Cet essai portait sur l'analyse du Benzo[a]pyrène (B[a]P) et des autres HAP concernés par la directive 2004/107/CE du 15 décembre 2004 ainsi que sur le phénanthrène, le fluoranthène et le benzo[g,h,i]pérylène.

La norme NF EN 15549¹ étant seulement applicable pour le B[a]P, les laboratoires ont mis en œuvre leurs propres méthodes analytiques pour les autres HAP.

Cet exercice comprenait des matrices de concentrations très différentes afin de prendre en compte les gammes de travail habituelles des laboratoires réalisant l'analyse de filtres issus de prélèvements haut débit ou bas débit. Chaque participant a donc reçu les matériaux suivants :

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

Le traitement statistique robuste des résultats a permis d'identifier une dégradation sévère des performances des laboratoires dans l'analyse des filtres contrairement aux extraits et étalons. Ceci induit un très large dépassement des exigences de la Directive 2004/107/CE vis-à-vis de l'incertitude élargie (de 70-100 % contre < 50 % dans la Directive). Compte tenu de ces résultats, une nouvelle CIL sera organisée au premier semestre 2015. Par ailleurs, peu de laboratoires participants (4/11) sont aptes à respecter les recommandations du guide national² pour les analyses de HAP concernant le respect des limites de quantification pour des prélèvements bas débit. Les AASQA réalisant de tels prélèvements sont invitées à porter une attention particulière aux performances de leur laboratoire d'analyse.

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

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

GLOSSAIRE

CIL	<p>Une comparaison interlaboratoires est une opération technique qui consiste à déterminer la concentration d'un échantillon, selon un mode opératoire spécifié au moyen de comparaisons entre différents laboratoires.</p> <p>Cette comparaison implique plusieurs laboratoires. Elle est définie et mise en œuvre pour permettre aux laboratoires d'évaluer et de démontrer leurs performances dans des secteurs déterminés d'essais, d'étalonnages ou de mesurages.</p> <p>NOTE : Deux termes peuvent être utilisés : « essais interlaboratoires » ou « essais d'intercomparaison »</p>
OCIL	Organisateur de comparaisons interlaboratoires
LQ	Limite de quantification
Valeur assignée	Valeur attribuée à une grandeur particulière et reconnue, parfois par convention, comme ayant une incertitude appropriée à un usage donné (NF ISO 13528).
Matériau d'essai	<p>Matrice d'intérêt contenant l'élément objet de l'essai interlaboratoires, éventuellement ajouté à l'aide d'une solution de dopage.</p> <p>Les matériaux d'essais sont également appelés, dans le référentiel LAB-CIL REF 02, support de comparaison.</p>

DEFINITIONS ET LEGENDES UTILISEES

Moyenne	Moyenne des x mesures effectuées par le participant
Ecart-type	Ecart type des x mesures effectuées par le participant
CV_R	Ecart type des moyennes des mesures divisé par la moyenne des moyennes des mesures en %
CV_r	Ecart type des x mesures effectuées par le participant divisé par la moyenne des x mesures effectuées par le participant en % [(Ecart type / moyenne) en %]
$CV_{r\text{ép}}$	Coefficient de variation de répétabilité moyen, moyenne des CV_r des participants
X_{MRC}	Valeur de référence issue du certificat du matériau de référence certifié
x^*	Moyenne robuste du paramètre considéré après application de l'algorithme A, désignée comme étant la valeur de référence de l'essai sur les filtres et les extraits
s^*	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude du paramètre considéré après application de l'algorithme A, désigné comme étant la valeur de référence de l'essai
u_{x^*}	Incertitude type de la valeur assignée (k=2)
$\hat{\sigma}$	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude
S_L	Ecart-type interlaboratoire
S_R	Ecart-type de reproductibilité
S_r	Ecart-type de répétabilité du laboratoire
15,93	Valeur exclue par avis d'expert
score Z_i	Expression de la performance du laboratoire i sous forme d'une valeur sans unité, calculée en utilisant la moyenne robuste x^* et l'écart-type d'évaluation de l'aptitude s
Score zeta ζ_i	Expression de la performance du laboratoire i par rapport à la valeur assignée en tenant compte de l'incertitude associée au résultat d'analyse.
U	Estimation de l'incertitude élargie de l'ensemble de la population selon la norme NF-EN-17025 ($U = 2 \times S_R$)

Déclenchement signal au regard de la valeur score Z_i	
	Absence de score Z car valeurs non restituées
Valeur	$ Z_i < 2$: score satisfaisant
Valeur	$2 \leq Z_i \leq 3$: score discutable nécessitant une surveillance ou une action préventive
Valeur	$ Z_i \geq 3$: score insatisfaisant nécessitant une action corrective (les résultats d'analyse ne sont pas acceptables)

DOCUMENTS DE REFERENCE

NF EN ISO/CEI 17043	Exigences générales concernant les essais d'aptitudes - Avril 2010.
LAB-CIL REF 02	Organisateurs de comparaisons interlaboratoires - Exigences pour l'accréditation - Révision 03 - Mars 2011.
NF ISO 5725-1	Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 1 : principes généraux et définitions - Décembre 1994
NF ISO 5725-2	Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesure - Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée - Décembre 1994
NF ISO 5725-5	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 - Décembre 1998
NF ISO 13528	Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires - Décembre 2005
NF ISO 3534-2	Vocabulaire et symboles Partie 2 : Statistique appliquée - Décembre 2006
NF X06-050	Application de la statistique - Etude de la normalité d'une distribution - Décembre 1995
NF EN 15549	Qualité de l'air - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrene dans l'air ambiant - Juillet 2008
XP CEN/TS 16645	Air ambiant - Mesurage pour la mesure de benz[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, dibenz[a,h]anthracène, indéno[1,2,3-cd]pyrène et benzo[g,h,i]perylène

1. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI

1.1 Organisation de l'essai

Les dates cibles de la CIL HAP 2014 sont présentées dans le Tableau 1 .

Date d'envoi des matériaux d'essais	Date de réception des matériaux d'essais	Date de restitution des résultats	Date d'envoi du rapport intermédiaire	Date d'envoi du rapport final
Lundi 10 mars 2014	Mercredi 12 mars 2014	Mardi 15 avril 2014	Mai 2014	Octobre 2014

Tableau 1 : Dates cibles de la CIL HAP 2014

1.2 Laboratoires participants

11 laboratoires se sont inscrits et ont participé à la CIL LCSQA HAP dans l'air ambiant. Un laboratoire a participé deux fois en utilisant deux techniques analytiques différentes.

Tableau 2: Liste des laboratoires participants

Micropolluants technologie SA
GIE LIC
Laboratoire départementale de la Haute-Garonne
LCME
Laboratoire des Pyrénées et des Landes
Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris
INERIS
IANESCO
Laboratoire de Rouen
ICPEES - Université de Strasbourg
LNE

1.3 Choix des HAP

Le choix des HAP à mesurer dans les matériaux d'essai correspond à la liste des HAP de la directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004. Ont été ajoutés à cette liste le phénanthrène, le fluoranthène et le benzo[g,h,i]perylène afin de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus depuis 2004 ainsi que pour évaluer l'aptitude des laboratoires à analyser des HAP préconisés dans la TS16645 (Tableau 3).

Tableau 3 : Liste des HAP à analyser (* HAP cités dans la directive)

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

1.4 Préparation et validation des matériaux

1.4.1 Préparation des matériaux d'essais

Trois différents types de matériaux d'essai préparés par le LNE et l'INERIS ont été expédiés le 10 mars 2014 par transport express dans un caisson isotherme. L'utilisation de matériaux liquides de référence certifiés permet de valider la chaîne analytique de chaque laboratoire, alors que l'utilisation de filtres permet de tester l'ensemble de la chaîne analytique (extraction, concentration, purification si nécessaire et analyse) de chaque laboratoire.

Ces matériaux d'essai sont présentés dans le Tableau 4:

Tableau 4 : Matériaux d'essais de la CIL HAP 2014

Référence	Matrice	Quantité/ conditionnement	Commentaires
ET1 : Etalon 1	Acétonitrile	Un flacon	Etalon de référence préparé et certifié par le LNE
ET2 : Etalon 2	Acétonitrile	Un flacon	
ET3 : Etalon 3	Acétonitrile	Un flacon	
EX1 : Extrait 1	Dichlorométhane	Un flacon	Extrait de filtre réel prélevé en milieu péri urbain
EX2 : Extrait 2	Dichlorométhane	Un flacon	
F1 : Filtre réel	Quartz	Un filtre de diamètre 47mm	Filtre réel prélevé en milieu péri urbain
F2 : Filtre réel	Quartz	Un filtre de diamètre 47mm	
F3 : Filtre blanc de laboratoire	Quartz	Un filtre de diamètre 47mm	Filtre calciné à 500 °C durant à minima 2 h

1.4.1.1 Solutions étalons (LNE)

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

Dans un premier temps, pour chaque composé, des solutions mères ont été préparées en réalisant cinq pesées des produits purs (environ 5 mg) mis en solution dans environ 60 mL d'acétonitrile mesurée gravimétriquement.

La solution étalon 1 a été ensuite préparée dans le toluène par gravimétrie à partir des solutions mères ci dessus (250 ml de solution 1 a été préparée dans l'acétonitrile).

Les solutions étalons 2 et 3 ont été obtenues par dilution gravimétrique dans l'acétonitrile de la solution étalon 1 :

- Sol 2 : dilution par 30 de la solution étalon 1
- Sol 3 : dilution par 3,6 de la solution étalon 1

1.4.1.2 Matériaux liquides « Extraits de filtres » (INERIS)

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

1.4.1.3 Matériaux solides « filtres » (INERIS)

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

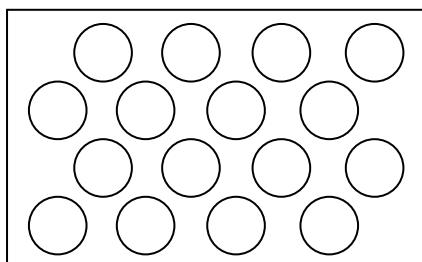


Figure 1 : Découpage des filtres de l'appareil ANDERSEN

1.4.2 Caractérisation des matériaux d'essai

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

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

1.4.2.1 Certification des solutions étalons

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

Les solutions étalons 2 et 3 ont été préparées par gravimétrie à partir de la solution étalon 1. Leurs concentrations en HAP ont été calculées théoriquement à partir des masses pesées lors des dilutions de la solution étalon 1.

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

Le Tableau 5 résume les concentrations des solutions étalons envoyées aux participants.

Tableau 5 : Concentrations des solutions étalons préparées pour la comparaison inter laboratoire 2014

	Etalon 1		Etalon 2		Etalon 3	
	ng de composé/ml d'acétonitrile	Incertitude U(k=2) (ng/ml)	ng de composé/ml d'acétonitrile	Incertitude U(k=2) (ng/ml)	ng de composé/ml d'acétonitrile	Incertitude U(k=2) (ng/ml)
Benzo[a]anthracène	281,6	8,9	9,4	0,3	80,3	2,5
Benzo[a]pyrène	364,1	9,3	12,2	0,3	103,9	2,7
Benzo[b]fluoranthène	480,1	12,9	16,1	0,4	137,0	3,7
Benzo[g,h,i]pérylène	350,9	17,2	11,8	0,6	100,1	4,9
Benzo[j]fluoranthène	257,8	11,0	8,7	0,4	73,6	3,1
Benzo[k]fluoranthène	281,4	8,9	9,4	0,3	80,3	2,6
Dibenzo[a,h]anthracène	77,1	13,0	2,6	0,4	22,0	3,7
Fluoranthène	701,0	15,6	23,5	0,5	200,0	4,5
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	630,3	56,7	21,2	1,9	179,8	16,2
Phénanthrène	1414,4	29,9	47,5	1,0	403,6	8,5

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

1.5 Exploitation statistique des résultats

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

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

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

- Lorsque des matériaux d'essais préparés à partir de matrices réelles représentatives de l'environnement sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée repose sur le consensus des résultats de l'ensemble de la population participant à l'essai. Elle est calculée à l'aide de méthodes statistiques robustes. Sont concernés dans cette CIL, l'ensemble des filtres et des extraits.
- Lorsque des matériaux d'essais de type matériau certifié (solution étalon certifiée) sont mis en œuvre lors de l'essai, la valeur assignée repose sur la valeur de référence du matériau certifié utilisé. Sont concernées dans cette CIL uniquement les solutions étalons.

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

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

La performance des laboratoires est évaluée au moyen du score Z calculé de la façon suivante :

- Cas d'un matériau de référence certifié:

$$z_i = \frac{\bar{x}_i - X_{MRC}}{\hat{\sigma}}$$

- Cas d'un matériau d'essai préparé par l'INERIS :

$$z_i = \frac{\bar{x}_i - x^*}{\hat{\sigma}}$$

L'incertitude élargie de l'ensemble de la population est estimée selon la norme NF-EN-17025 ($U = 2 \times S_R$) pour chacun des paramètres. Les niveaux d'incertitudes sont à comparer aux prescriptions de la directive 2004/107/CE pour le B[a]P, de la prescription technique XP CEN/TS 16645³ et des travaux de recherche de Albinet et Al⁴ pour le PHE et le FLU. Ces niveaux d'incertitudes sont rappelés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Incertitudes élargies prescrites dans les référentiels et les travaux de recherche

Substances	Incertitudes (k=2)
B[a]A	80% ³
B[a]P	50%
B[b]F	60% ³
B[g,h,i]P	68% ³
B[j]F	-
B[k]F	80% ³
Somme BF	84% ³
D[a,h]A	106% ³
FLU	65% ⁴
In[1,2,3,c,d]P	66% ³
PHE	54% ⁴

Cas particulier des solutions étalons :

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

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

³ Air ambiant - Mesurage pour la mesure de benz(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(j)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, dibenz(a,h)anthracène, indéno(1,2,3-cd)pyrène et benzo(ghi)perylène

⁴ A. Albinet et al. / Science of the Total Environment 450–451 (2013) 31–38, A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples

2. RESULTATS DE LA COMPARAISON INTER LABORATOIRES

Des 11 laboratoires inscrits à la comparaison inter laboratoires, tous ont rendu des résultats. Un laboratoire a participé deux fois en utilisant deux techniques analytiques différentes

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

Par décision du groupe consultatif interne, le laboratoire 14106 a été exclu du traitement statistique des filtres F1 et F2 en raison de résultats systématiquement et significativement inférieurs (facteur 10 environ) aux autres participants. A réception du rapport intermédiaire, ce laboratoire a confirmé qu'un facteur de dilution de 10 n'a pas été reporté dans la feuille de calculs des concentrations.

Les résultats de ce laboratoire sont tout de même présentés dans les tableaux récapitulatifs de ce rapport mais n'ont pas été intégrés aux calculs statistiques.

Le Tableau 7 présente les techniques d'extraction et d'analyse utilisées par chacun des laboratoires participants. Les traitements statistiques n'ont pas permis de mettre en évidence d'effet méthode sur les résultats de cette CIL.

Tableau 7 : Technique d'extraction et d'analyse des participants

Identification Laboratoire	Extraction	Analyse
14106	ASE	HPLC/Fluo
14133	ASE	HPLC/Fluo
14122	ASE	GC/MS
14113	Soxhlet	GC/MS
14103	ASE	HPLC/Fluo
14124	ASE	HPLC/Fluo
14144	Soxhlet	GC/MS
14184	Soxhlet	GC/MS
14173	ASE	HPLC/Fluo
14166	ASE	HPLC/Fluo
14139	ASE	GC/MS
14181	ASE	HPLC/Fluo

2.1 Filtre F1

Les concentrations en HAP du filtre F1 correspondent à une concentration en B[a]P proche de 0,3 ng/m³ pour un prélèvement haut débit et de 9 ng/m³ pour un prélèvement bas débit. Les résultats obtenus pour l'ensemble de la population sont présentés dans le Tableau 8. Le Tableau 9 présente les résultats détaillés pour chaque laboratoire.

Tableau 8 : Résultats obtenus par l'ensemble des participants sur le filtre F1

Substances (ng/filtre)	Résultats bruts					Résultats après traitements statistiques selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5							
	Nombre de laboratoires avec mesures	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	x*	s*	$\hat{\sigma}$	u _x *	S _L	S _R	S _r	U (%)
B[a]A	12	143,49	59,68	41,59%	9,27%	162,35	31,99	34,18	12,05	31,74	32,68	7,76	40%
B[a]P	12	204,66	90,40	44,17%	8,39%	223,77	78,24	83,62	29,49	78,10	78,65	9,31	70%
B[b]F	9	306,52	167,02	54,49%	9,50%	366,30	91,84	100,41	40,59	91,72	92,17	9,13	50%
B[g,h,i]P	12	248,78	99,08	39,82%	8,88%	273,28	74,27	79,37	27,99	73,97	75,13	13,16	55%
B[j]F	7	262,19	124,30	47,41%	2,96%	233,88	65,59	72,55	30,99	65,52	65,81	6,10	56%
B[k]F	10	128,29	61,45	47,90%	3,74%	147,26	39,96	43,29	16,65	39,91	40,13	4,25	55%
Somme BF	5	653,69	72,04	11,02%	2,83%	653,69	81,69	93,59	45,67	81,01	83,70	21,03	26%
D[a,h]A	12	37,24	14,59	39,18%	10,23%	39,59	8,00	8,55	3,02	7,69	8,90	4,48	45%
FLU	12	136,26	68,44	50,22%	5,13%	147,65	66,52	71,09	25,07	66,39	66,91	8,32	91%
In[1,2,3,c,d]P	12	263,47	92,09	34,95%	10,96%	295,52	64,28	68,69	24,23	63,60	66,23	18,48	45%
PHE	12	80,45	56,42	70,13%	13,44%	80,20	33,33	35,62	12,56	33,25	33,56	4,59	84%

Tableau 9 : Résultats obtenus par chaque laboratoire pour l'analyse du filtre F1

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrene			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_g,h,i_pérylène		
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z
14103	122,65	1,68%	-1,16	193,60	1,03%	-0,36	321,04	4,38%	-0,45	180,98	6,59%	-1,16
14106	45,93	4,25%	-4,28	24,93	3,43%	-2,38	34,68	4,73%	-3,30	24,51	4,72%	-3,13
14113	161,70	6,74%	-0,02	183,85	3,71%	-0,48	NA	NA	NA	208,33	4,82%	-0,82
14122	167,72	13,46%	0,16	127,26	6,75%	-1,15	NA	NA	NA	262,03	5,57%	-0,14
14124	178,30	1,86%	0,47	200,13	1,90%	-0,28	385,13	0,79%	0,19	294,41	1,56%	0,27
14133	34,50	70,80%	-3,40	91,19	68,28%	-1,22	22,16	66,89%	-3,35	135,67	69,19%	-1,16
14139	183,83	1,75%	0,63	316,78	0,74%	1,11	441,07	1,27%	0,74	334,32	0,91%	0,77
14144	137,85	0,68%	-0,72	215,83	0,54%	-0,09	304,93	1,02%	-0,61	229,61	0,71%	-0,55
14166	161,67	2,88%	-0,02	270,89	3,19%	0,56	384,05	2,75%	0,18	340,40	3,26%	0,85
14173	161,50	1,07%	-0,02	255,75	1,08%	0,38	378,00	0,94%	0,12	304,25	0,94%	0,39
14181	207,32	5,12%	1,32	335,90	5,99%	1,34	487,64	2,75%	1,21	368,76	9,60%	1,20
14184	188,98	0,92%	0,78	239,85	4,07%	0,19	NA	NA	NA	302,12	1,67%	0,36
Identification Laboratoire	Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène			Somme benzofluoranthène			Dibenzo_a,h_anthracène		
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z
14103	195,50	3,27%	-0,53	131,64	1,48%	-0,36	648,18	3,06%	-0,06	26,32	20,92%	-1,55
14106	NA	NA	NA	45,73	4,50%	-3,04	NA	NA	NA	1,19	2,41%	-4,49
14113	NA	NA	NA	109,90	4,09%	-0,86	544,20	3,71%	-1,17	33,49	2,22%	-0,71
14122	NA	NA	NA	NA	NA	NA	674,20	3,04%	0,22	39,59	7,57%	0,00
14124	209,77	1,36%	-0,33	149,93	0,73%	0,06	744,83	0,62%	0,97	40,62	13,89%	0,12
14133	NA	NA	NA	29,16	19,92%	-2,73	NA	NA	NA	63,00	40,81%	2,74
14139	292,62	2,54%	0,81	196,73	1,49%	1,14	NA	NA	NA	45,13	1,24%	0,65
14144	192,18	0,53%	-0,57	139,29	0,69%	-0,18	NA	NA	NA	34,84	4,35%	-0,56
14166	177,85	1,37%	-0,77	162,09	3,52%	0,34	NA	NA	NA	32,67	2,95%	-0,81
14173	237,00	0,91%	0,04	158,25	1,08%	0,25	NA	NA	NA	40,75	4,65%	0,14
14181	530,38	10,77%	4,09	190,19	2,93%	0,99	NA	NA	NA	41,62	9,26%	0,24
14184	NA	NA	NA	NA	NA	NA	657,05	3,71%	0,04	47,65	12,50%	0,94
Identification Laboratoire	Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrene			Phénanthrène					
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z			
14103	88,29	6,45%	-0,84	184,21	9,11%	-1,62	40,49	0,53%	-1,11			
14106	41,03	1,64%	-1,92	48,75	1,94%	-4,03	8,11	0,91%	-2,02			
14113	198,79	2,43%	0,72	231,61	3,01%	-0,93	227,18	3,20%	4,13			
14122	228,39	13,42%	1,14	282,97	5,12%	-0,18	83,80	2,85%	0,10			
14124	131,15	2,85%	-0,23	310,56	3,08%	0,22	71,42	2,95%	-0,25			
14133	72,02	18,24%	-1,06	282,66	85,72%	1,18	21,85	126,01%	-1,02			
14139	172,84	0,38%	0,35	314,71	1,53%	0,28	88,63	4,78%	0,24			
14144	132,52	1,91%	-0,21	250,98	1,69%	-0,65	58,92	2,60%	-0,60			
14166	134,05	1,16%	-0,19	296,69	8,02%	0,02	105,87	2,43%	0,72			
14173	147,75	1,02%	0,00	291,00	2,93%	-0,07	120,25	1,84%	1,12			
14181	244,15	9,21%	1,36	393,17	7,41%	1,42	61,65	7,89%	-0,52			
14184	74,18	2,88%	-1,03	304,34	1,93%	0,13	77,27	5,31%	-0,08			

Les résultats obtenus sur le filtre F1 paraissent individuellement satisfaisants compte-tenu des valeurs des scores Z obtenus par les participants. Seul le laboratoire 14106 aurait été averti sur l'analyse du B[a]P s'il n'avait pas été exclu. Cependant, ce résultat positif s'explique par la forte dispersion des laboratoires qui vient biaiser l'évaluation des performances individuelles (Figure 1). En effet, le score Z est inversement proportionnel à la dispersion des participants. L'incertitude globale des laboratoires estimée sur l'analyse du B[a]P atteint donc 70 %. Cette valeur dépasse largement la limite des 50 % d'incertitude tolérée par la Directive 2004/107/CE.

Il est donc indispensable que chaque AASQA ne se limite pas à l'exploitation simple de ce seul rapport mais réalise une analyse critique vis-à-vis des niveaux habituellement analysés par leur laboratoire (en lien avec les débits de prélèvements utilisés) ainsi que le suivi individuel de son laboratoire sous-traitant par l'établissement d'une carte de contrôle pluriannuelle de ses performances.

Les participants ont indiqué, au travers d'un questionnaire lors du rendu des résultats, la présence d'un bruit de fond élevé des filtres envoyés cette année. Pour rappel ces filtres ont été prélevés en air ambiant sur un site de fond urbain et sont donc totalement représentatifs de mesures réglementaires que les laboratoires doivent être en mesure de réaliser pour répondre exigences de la Directive 2004/107/CE et des normes et guide afférents (NF EN 15549, XP TS CEN 16645 et Guide LCSQA technique et méthodologique pour la mesure des HAP dans l'air ambiant).

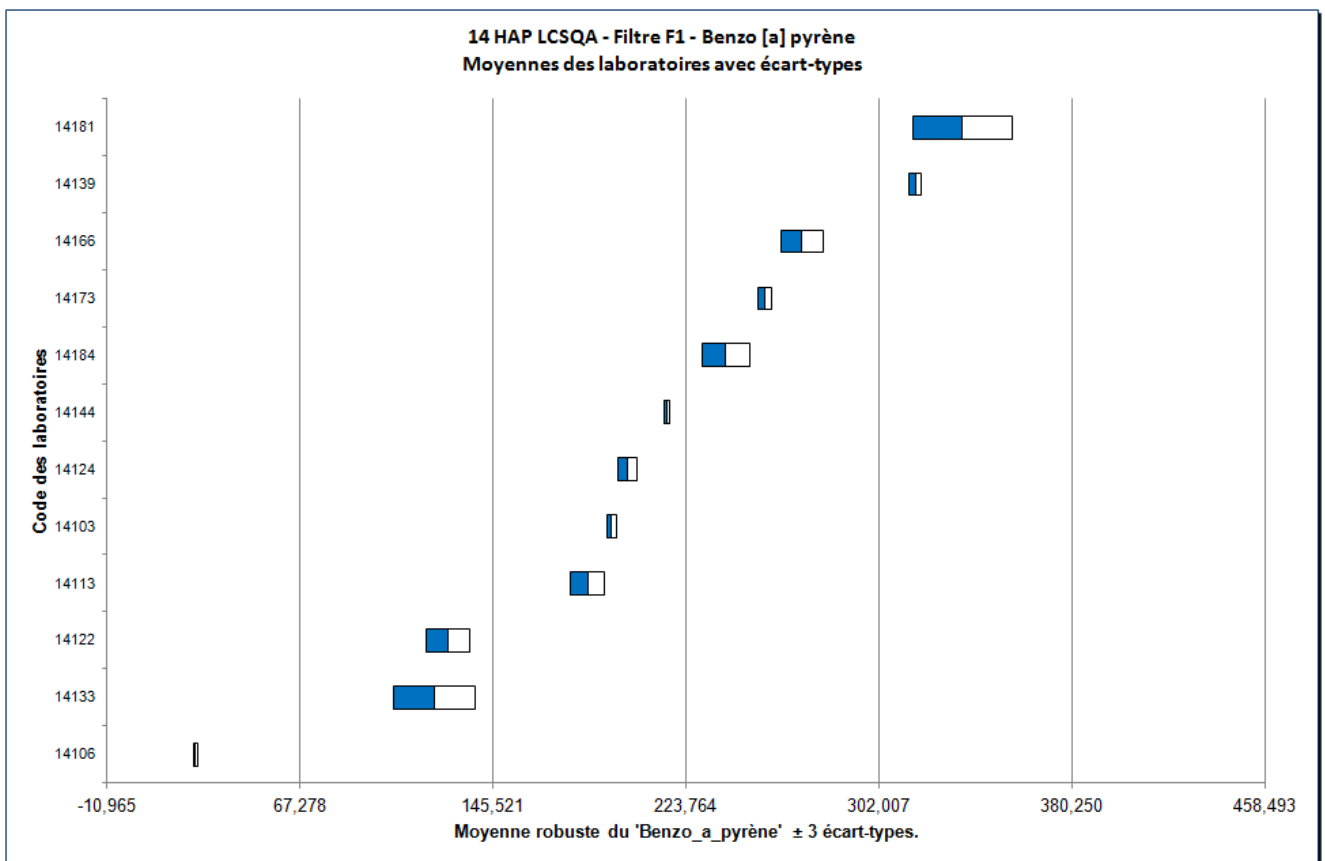


Figure 2 : Répartition des résultats individuels des laboratoires sur l'analyse du filtre F1

2.2 Filtre F2

Les concentrations en HAP du filtre F2 correspondent à une concentration en B[a]P proche de 0,1 ng/m³ pour un prélèvement haut débit et de 2,7 ng/m³ pour un prélèvement bas débit. Les résultats obtenus pour l'ensemble de la population sont présentés dans le Tableau 10. Le Tableau 11 présente les résultats détaillés pour chaque laboratoire.

Tableau 10: Résultats provisoires obtenus par l'ensemble des participants sur le filtre F2

Substances (ng/filtre)	Résultats bruts					Résultats après traitements statistiques selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5							
	Nombre de laboratoires avec mesures	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	x*	s*	$\hat{\sigma}$	u _x *	S _L	S _R	S _r	U (%)
B[a]A	12	46,81	17,27	36,89%	9,66%	51,38	10,40	11,11	3,92	10,30	10,69	2,87	42%
B[a]P	12	64,35	32,46	50,44%	9,99%	71,06	34,03	36,36	12,82	33,97	34,20	3,98	96%
B[b]F	9	141,98	75,25	53,00%	9,52%	166,99	47,23	51,63	20,87	47,17	47,38	4,46	57%
B[g,h,i]P	12	110,54	42,45	38,40%	10,60%	123,64	39,26	41,96	14,80	39,13	39,66	6,49	64%
B[j]F	7	114,63	64,04	55,87%	3,95%	99,45	31,92	35,30	15,08	31,87	32,07	3,57	64%
B[k]F	10	56,01	28,86	51,53%	9,39%	65,58	16,75	18,15	6,98	16,69	16,92	2,81	52%
Somme BF	5	319,09	52,76	16,54%	6,37%	319,09	59,83	68,55	33,45	59,43	61,03	13,90	38%
D[a,h]A	12	23,59	19,65	83,28%	11,15%	21,15	6,92	7,40	2,61	6,86	7,11	1,87	67%
FLU	12	67,29	35,71	53,07%	7,91%	72,80	30,53	32,62	11,51	30,50	30,61	2,56	84%
ln[1,2,3,c,d]P	12	143,98	110,01	76,41%	12,07%	128,22	23,79	25,43	8,97	23,09	25,72	11,33	40%
PHE	12	103,42	154,88	149,77%	9,45%	60,39	37,53	40,11	14,15	37,48	37,68	3,84	125%

Tableau 11 : Résultats obtenus par chaque laboratoire pour l'analyse du filtre F2

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrene			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_g,h,i_pérylène		
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z
14103	50,71	4,12%	-0,06	69,83	4,92%	-0,03	212,61	5,76%	0,88	114,69	8,81%	-0,21
14106	5,95	8,11%	-4,09	7,67	3,11%	-1,74	15,44	2,27%	-2,94	41,28	9,37%	-2,68
14113	55,55	5,96%	0,37	58,69	7,58%	-0,34	NA	NA	NA	87,98	3,90%	-0,85
14122	47,69	10,85%	-0,33	16,80	7,13%	-1,49	NA	NA	NA	119,13	4,19%	-0,11
14124	51,46	5,50%	0,01	28,82	11,19%	-1,16	156,02	3,31%	-0,21	64,23	8,60%	-1,42
14133	23,56	67,11%	-1,80	108,12	68,30%	2,01	22,67	67,71%	-2,65	132,98	79,89%	1,28
14139	47,77	2,18%	-0,32	94,59	3,93%	0,65	183,60	1,03%	0,32	146,76	1,62%	0,55
14144	39,49	1,20%	-1,07	65,10	1,21%	-0,16	127,31	0,54%	-0,77	92,12	0,96%	-0,75
14166	52,31	1,67%	0,08	80,04	1,38%	0,25	164,13	2,69%	-0,06	151,05	1,47%	0,65
14173	53,25	0,94%	0,17	64,25	1,96%	-0,19	174,25	0,55%	0,14	112,00	0,73%	-0,28
14181	69,77	7,78%	1,65	104,70	5,62%	0,93	221,85	1,83%	1,06	166,49	5,42%	1,02
14184	64,19	0,45%	1,15	73,55	3,53%	0,07	NA	NA	NA	127,81	2,22%	0,10
Identification Laboratoire	Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène			Somme benzofluoranthène			Dibenzo_a,h_anthracène		
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z
14103	91,30	3,06%	-0,23	72,86	4,80%	0,40	376,76	3,62%	0,84	16,80	18,53%	-0,59
14106	NA	NA	NA	6,85	2,22%	-3,24	NA	NA	NA	0,58	4,29%	-2,78
14113	NA	NA	NA	55,55	6,64%	-0,55	255,17	1,16%	-0,93	19,42	3,75%	-0,23
14122	NA	NA	NA	NA	NA	NA	370,49	22,67%	0,75	18,23	8,82%	-0,40
14124	73,78	3,04%	-0,73	61,21	0,79%	-0,24	291,00	2,22%	-0,41	12,72	1,00%	-1,14
14133	NA	NA	NA	3,54	66,99%	-3,35	NA	NA	NA	81,40	69,98%	11,81
14139	125,27	2,58%	0,73	82,87	5,08%	0,95	NA	NA	NA	24,26	4,09%	0,42
14144	72,86	1,40%	-0,75	53,30	1,38%	-0,68	NA	NA	NA	25,00	0,00%	0,52
14166	81,12	4,54%	-0,52	66,66	0,59%	0,06	NA	NA	NA	14,18	6,77%	-0,94
14173	104,50	1,24%	0,14	70,00	1,17%	0,24	NA	NA	NA	18,00	4,54%	-0,43
14181	253,60	11,78%	4,37	87,28	4,23%	1,20	NA	NA	NA	30,00	0,00%	1,20
14184	NA	NA	NA	NA	NA	NA	302,02	2,18%	-0,25	22,53	12,08%	0,19
Identification Laboratoire	Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrene			Phénanthrène					
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z			
14103	49,05	5,87%	-0,73	117,95	19,86%	-0,40	41,79	5,90%	-0,46			
14106	4,86	2,51%	-2,08	8,53	3,80%	-4,71	5,67	2,59%	-1,36			
14113	143,49	1,86%	2,17	107,81	8,54%	-0,80	252,45	1,98%	4,79			
14122	101,50	3,88%	0,88	137,11	2,19%	0,35	50,64	11,31%	-0,24			
14124	63,62	2,99%	-0,28	111,86	4,85%	-0,64	36,54	1,08%	-0,59			
14133	69,29	66,96%	0,60	472,68	80,20%	19,74	551,92	68,61%	16,84			
14139	65,95	2,22%	-0,21	141,29	1,32%	0,51	42,42	1,69%	-0,45			
14144	50,50	1,37%	-0,68	103,24	0,57%	-0,98	25,56	1,67%	-0,87			
14166	58,61	2,69%	-0,44	112,42	6,13%	-0,62	97,10	0,00%	0,92			
14173	64,00	1,28%	-0,27	120,75	2,74%	-0,29	50,25	2,50%	-0,25			
14181	103,17	1,10%	0,93	162,06	9,79%	1,33	39,11	13,13%	-0,53			
14184	33,45	2,25%	-1,21	132,01	4,88%	0,15	47,55	2,93%	-0,32			

Tout comme pour le filtre F1, les résultats sur le filtre F2 sont très fortement dispersés (Figure 3) et viennent expliquer les bons score Z obtenus. Par exemple, pour le B[a]P, seul le laboratoire 14133 est en avertissement compte tenu de l'écart type de répétabilité de 68 % sur l'analyse. L'incertitude globale pour le B[a]P atteint pour le filtre F2 96 % soit près du double de l'incertitude maximale admissible et indiquée dans Directive 2004/107/CE.

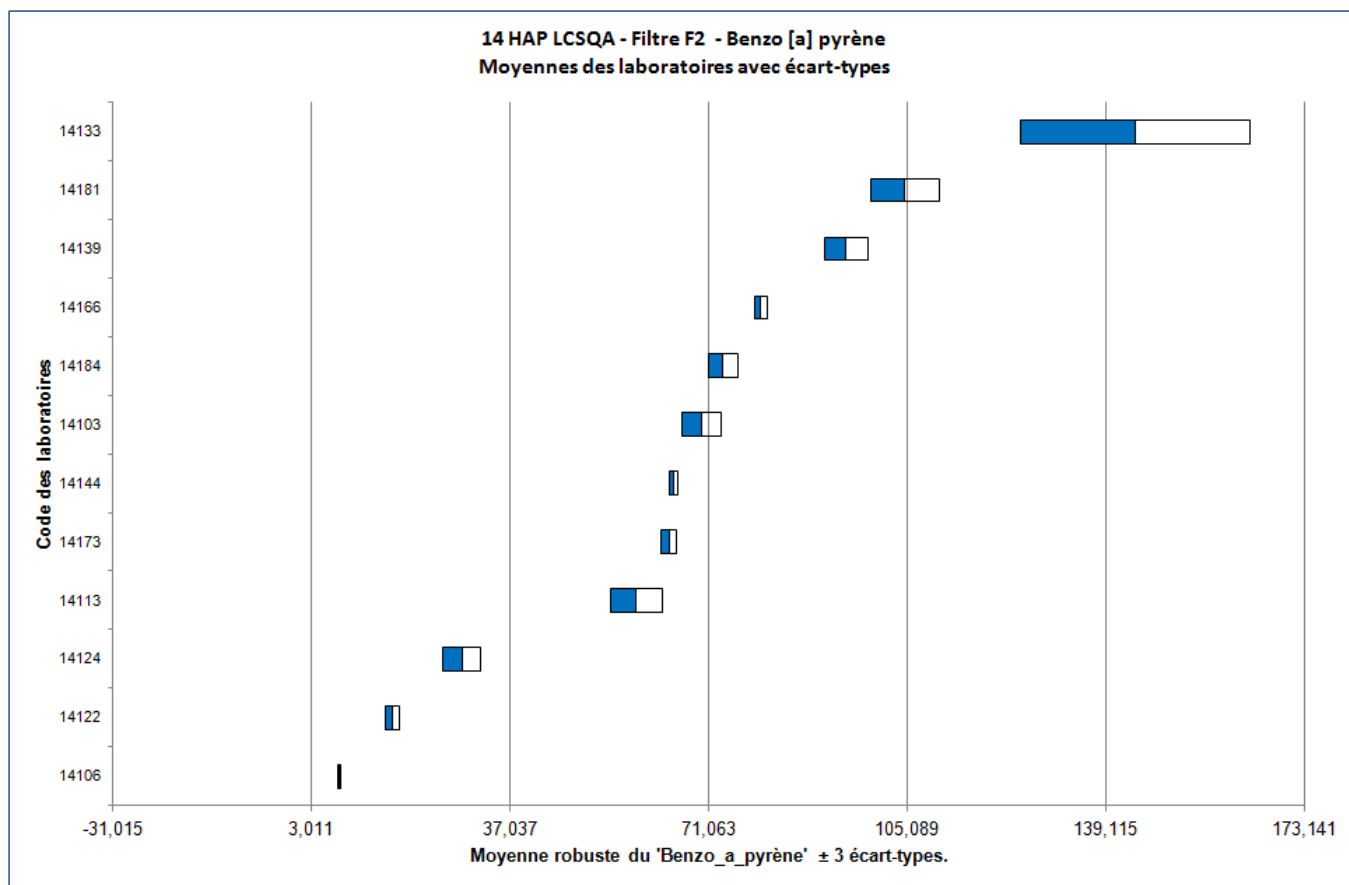


Figure 3 : Répartition des résultats individuels des laboratoires sur l'analyse du filtre F2

2.3 Filtre F3

Le filtre F3 est un blanc de laboratoire calciné à 500°C pendant à minima 2h selon le même protocole utilisé pour le conditionnement des filtres F1 et F2. Le Tableau 12 présente les résultats rendus par les laboratoires ainsi que leur LQ.

Tableau 12 : Résultats provisoires obtenus par l'ensemble des participants sur le filtre F3

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène		Benzo_a_pyrene		Benzo_b_fluoranthène		Benzo_g,h,i_pérylène	
	x (ng/filtre)	LQ (ng/filtre)	x (ng/filtre)	LQ (ng/filtre)	x (ng/filtre)	LQ (ng/filtre)	x (ng/filtre)	LQ (ng/filtre)
14103	<1	1,00	<1	1,00	<1	1,00	<1	1,00
14106	0,22	0,37	<0,12	0,12	<0,31	0,31	<0,21	0,21
14113	<10	10,00	<10	10,00	NA	10,00	<10	10,00
14122	5,00	1,00	<5	5,00	NA	NR	<5	5,00
14124	<10	10,00	<25	25,00	<25	25,00	<10	10,00
14133	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00
14139	<4	4,00	<8	8,00	<11	11,00	<9	9,00
14144	<2,5	2,50	<5	5,00	<5	5,00	<5	5,00
14166	<0,82	0,82	<2,3	2,30	<0,54	0,54	<2,2	2,20
14173	<2	2,00	<1	1,00	<2	2,00	2,25	2,00
14181	<2	2,00	<1	1,00	<5	5,00	<5	5,00
14184	<10	10,00	<10	10,00	NA	NR	<10	10,00
Identification Laboratoire	Benzo_j_fluoranthène		Benzo_k_fluoranthène		Somme benzofluoranthène		Dibenzo_a,h_anthracène	
	x (ng/filtre)	LQ (ng/filtre)	x (ng/filtre)	LQ (ng/filtre)	x (ng/filtre)	LQ (ng/filtre)	x (ng/filtre)	LQ (ng/filtre)
14103	<1	1,00	<1	1,00	<3	3,00	<1	1,00
14106	NA	NR	0,12	0,12	NA	NR	<0,03	0,03
14113	NA	10,00	<10	10,00	<30	30,00	<10	10,00
14122	NA	NR	NA	NR	<10	10,00	<5	5,00
14124	<10	10,00	<25	25,00	<60	60,00	<25	25,00
14133	NA	NR	0,00	10,00	NA	NR	0,00	10,00
14139	<11	11,00	<11	11,00	NA	NR	<9	9,00
14144	<5	5,00	<5	5,00	NA	NR	<5	5,00
14166	<2,3	2,30	<0,24	0,24	NA	NR	<0,45	0,45
14173	<2	2,00	<2	2,00	NA	NR	<2	2,00
14181	<50	50,00	<1	1,00	NA	NR	<5	5,00
14184	NA	NR	NA	NR	20,00	10,00	<10	10,00
Identification Laboratoire	Fluoranthène		Indéno_1,2,3_c,d_pyrene		Phénanthrène			
	x (ng/filtre)	LQ (ng/filtre)	x (ng/filtre)	LQ (ng/filtre)	x (ng/filtre)	LQ (ng/filtre)		
14103	<1	1,00	<1	1,00	<1	1,00		
14106	<0,3475	0,35	0,23	0,23	<4,26	4,26		
14113	<10	10,00	<10	10,00	<10	10,00		
14122	<5	5,00	<5	5,00	<5	5,00		
14124	<25	25,00	<10	10,00	<10	10,00		
14133	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00		
14139	<4	4,00	<10	10,00	<8	8,00		
14144	2,51	2,50	<5	5,00	<5	5,00		
14166	<23,8	23,80	<0,5	0,50	<97,1	97,10		
14173	<2	2,00	2,75	2,00	<2,5	2,00		
14181	<5	5,00	<5	5,00	<15	15,00		
14184	<10	10,00	<10	10,00	<10	10,00		

NR=non renseigné

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

Afin d'homogénéiser le traitement des données issues des analyses chimiques pour tous les composés de la IV^{ème} directive fille, la commission de suivi du LCSQA « Benzène - HAP - Métaux » a décidé pour le B[a]P de retenir la valeur de 0,04 ng.m⁻³ (4 % de la valeur cible) en tant que limite de quantification et non en tant que limite de détection, pour une durée de prélèvement de 24 heures⁵.

La LD et la LQ sont fonction du débit de prélèvement utilisé. Ainsi dans le Tableau 13 sont présentées les exigences de LD et LQ en ng à atteindre en fonction de différents débits de prélèvement mis en œuvre.

Tableau 13: Limites de détection et de quantification à atteindre par les laboratoires en fonction du débit de prélèvement utilisé lors du prélèvement

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

Ainsi pour l'analyse du B[a]P, on constate que l'ensemble des 11 laboratoires répond aux critères fixés pour les utilisateurs de préleveurs haut volumes (type Digital DA-80) mais que seulement 4 d'entre eux fournissent des LQ adaptées pour l'analyse des filtres issus des préleveurs bas volumes du type Thermo Partisol. Certaines valeurs de LQ (0,12 ng/filtre pour le laboratoire 14106) paraissent faibles et bien inférieures à celles préconisées par le guide national.

Les AASQA sont tenues vérifier si les LQ de leurs laboratoires sous-traitant sont en accord avec le débit de prélèvement utilisé. Dans le cas contraire elles devront vérifier la capacité des laboratoires à travailler à des LQ inférieures.

Pour exemple, le laboratoire 14144 présentant une LQ de 5 ng sur l'analyse de B[a]P ne peut pas prétendre réaliser des analyses de filtres issus de prélèvements réalisés à 1 ou 2,3 m³/h.

⁵ LCSQA, 2011, Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts

2.4 Extrait EX1

Les concentrations en HAP de l'extrait de filtre EX1 correspondent à une concentration en B[a]P proche de 0,5 ng/m³ pour un prélèvement haut débit et de 14,5 ng/m³ pour un prélèvement bas débit. Les résultats obtenus pour l'ensemble de la population sont présentés dans le Tableau 14. Le Tableau 15 présente les résultats détaillés pour chaque laboratoire.

Tableau 14: Résultats provisoires obtenus par l'ensemble des participants sur l'extrait EX1

Substances (ng/ml)	Résultats bruts					Résultats après traitements statistiques selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5							
	Nombre de laboratoires avec mesures	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	x*	s*	$\hat{\sigma}$	u _x *	S _L	S _R	S _r	U (%)
B[a]A	12	1000,16	262,81	26,28%	6,79%	1049,29	172,45	183,33	62,23	171,46	175,37	36,83	33%
B[a]P	12	346,89	62,44	18,00%	4,72%	348,05	68,25	72,55	24,63	68,05	68,83	10,29	40%
B[b]F	9	1856,17	327,56	17,65%	10,08%	1856,17	371,45	402,41	154,77	370,50	374,30	53,24	40%
B[g,h,i]P	12	1684,72	604,12	35,86%	7,74%	1570,66	213,98	227,49	77,21	212,75	217,53	45,33	28%
B[j]F	7	1468,30	296,05	20,16%	3,61%	1469,74	332,49	367,73	157,08	330,27	339,06	76,71	46%
B[k]F	10	835,03	121,67	14,57%	4,24%	870,82	55,08	59,23	21,77	54,13	57,86	20,44	13%
Somme BF	5	4066,44	737,16	18,13%	2,92%	4066,44	835,94	957,69	467,31	832,86	845,13	143,49	42%
D[a,h]A	12	156,46	31,46	20,11%	5,25%	155,33	22,67	24,10	8,18	22,28	23,79	8,36	31%
FLU	12	1501,63	490,85	32,69%	7,37%	1588,76	296,85	315,58	107,11	296,44	298,01	30,53	38%
In[1,2,3,c,d]P	12	1780,88	641,86	36,04%	4,89%	1662,75	282,48	300,30	101,93	281,17	286,36	54,25	34%
PHE	12	1028,69	378,73	36,82%	7,36%	963,83	174,53	185,54	62,98	174,43	174,82	11,67	36%

Tableau 15 : Résultats obtenus par chaque laboratoire pour l'analyse de l'extrait EX1

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrene			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_g,h,i_pérylène		
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z
14103	1058,89	1,17%	0,05	383,31	1,08%	0,49	1726,38	1,51%	-0,32	1541,44	0,44%	-0,13
14106	933,29	2,54%	-0,63	358,95	1,12%	0,15	1934,38	0,50%	0,19	1330,73	1,14%	-1,05
14113	1265,55	2,11%	1,18	298,15	1,15%	-0,69	NA	NA	NA	1641,01	2,34%	0,31
14122	1231,19	5,81%	0,99	368,43	10,87%	0,28	NA	NA	NA	1620,03	1,66%	0,22
14124	1072,86	0,99%	0,13	382,92	0,73%	0,48	2024,27	1,02%	0,42	1513,25	1,24%	-0,25
14133	329,13	57,10%	-3,93	231,71	25,13%	-1,60	1311,62	76,88%	-1,35	3464,03	67,06%	13,40
14139	662,60	0,72%	-2,11	249,27	1,57%	-1,36	1355,26	1,92%	-1,24	977,66	3,09%	-2,61
14144	990,44	2,64%	-0,32	362,66	2,12%	0,20	1956,10	2,15%	0,25	1470,27	2,18%	-0,44
14166	1054,76	1,44%	0,03	394,24	1,78%	0,64	2024,83	2,55%	0,42	1608,18	0,83%	0,16
14173	1116,25	0,22%	0,37	411,25	0,61%	0,87	2146,25	0,44%	0,72	1563,75	0,31%	-0,03
14181	1122,66	6,33%	0,40	421,91	0,88%	1,02	2226,45	3,79%	0,92	1526,35	9,15%	-0,19
14184	1164,38	0,47%	0,63	299,84	9,57%	-0,66	NA	NA	NA	1959,98	3,39%	1,71
Identification Laboratoire	Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène			Somme benzofluoranthène			Dibenzo_a,h_anthracène		
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z
14103	1474,74	0,62%	0,01	892,34	1,04%	0,36	4093,46	0,94%	0,03	153,53	1,31%	-0,07
14106	NA	NA	NA	860,43	0,23%	-0,18	NA	NA	NA	136,25	0,29%	-0,79
14113	NA	NA	NA	914,32	2,09%	0,73	4877,23	1,73%	0,85	126,08	5,73%	-1,21
14122	NA	NA	NA	NA	NA	NA	4194,13	6,11%	0,13	174,67	7,24%	0,80
14124	1396,42	1,07%	-0,20	881,72	0,70%	0,18	4302,41	0,96%	0,25	148,87	1,61%	-0,27
14133	NA	NA	NA	637,46	27,18%	-3,94	NA	NA	NA	228,19	20,09%	3,02
14139	960,99	4,75%	-1,38	580,97	2,74%	-4,89	NA	NA	NA	96,08	4,44%	-2,46
14144	1334,58	1,82%	-0,37	874,56	2,22%	0,06	NA	NA	NA	161,17	2,11%	0,24
14166	1749,20	7,06%	0,76	872,05	0,91%	0,02	NA	NA	NA	156,56	2,45%	0,05
14173	1486,25	0,64%	0,04	902,50	0,55%	0,53	NA	NA	NA	160,00	0,00%	0,19
14181	1875,96	9,31%	1,10	933,92	4,77%	1,07	NA	NA	NA	162,56	13,52%	0,30
14184	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2864,97	4,88%	-1,25	173,61	4,16%	0,76
Identification Laboratoire	Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrene			Phénanthrène					
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z			
14103	1790,51	1,65%	0,64	1531,25	4,31%	-0,44	948,34	1,23%	-0,08			
14106	1511,98	0,14%	-0,24	1378,94	1,19%	-0,95	1162,90	0,42%	1,07			
14113	1969,80	1,37%	1,21	1895,62	1,58%	0,78	1174,16	0,90%	1,13			
14122	1399,96	2,51%	-0,60	1643,17	1,94%	-0,07	949,55	0,47%	-0,08			
14124	1687,37	0,78%	0,31	1646,63	0,95%	-0,05	902,82	0,52%	-0,33			
14133	115,76	74,59%	-4,55	3669,81	33,30%	6,68	2128,21	76,52%	10,10			
14139	1125,68	0,25%	-1,47	1073,23	2,91%	-1,96	577,77	0,18%	-2,08			
14144	1602,39	0,88%	0,04	1539,64	2,00%	-0,41	819,24	1,44%	-0,78			
14166	1649,97	1,33%	0,19	1600,66	2,17%	-0,21	854,56	0,54%	-0,59			
14173	1730,00	0,41%	0,45	1600,00	0,36%	-0,21	921,25	0,68%	-0,23			
14181	1895,18	2,52%	0,97	1755,83	3,85%	0,31	969,15	4,33%	0,03			
14184	1540,95	2,06%	-0,15	2035,78	4,07%	1,24	936,30	1,10%	-0,15			

Les résultats obtenus sur l'extrait EX1 sont plus satisfaisant que ceux obtenus sur les analyses de filtres. Bien que l'incertitude sur l'analyse du B[a]P soit supérieure à celle obtenue en 2012 (40% contre 25%), ce qui indique une diminution des performances de la population, celle-ci reste inférieure à limite imposée par la directive 2004/107/CE.

De plus, les résultats des laboratoires sont moins dispersés (Figure 4) et conduisent au calcul de score Z valide pour l'analyse du B[a]P pour l'ensemble de la population.

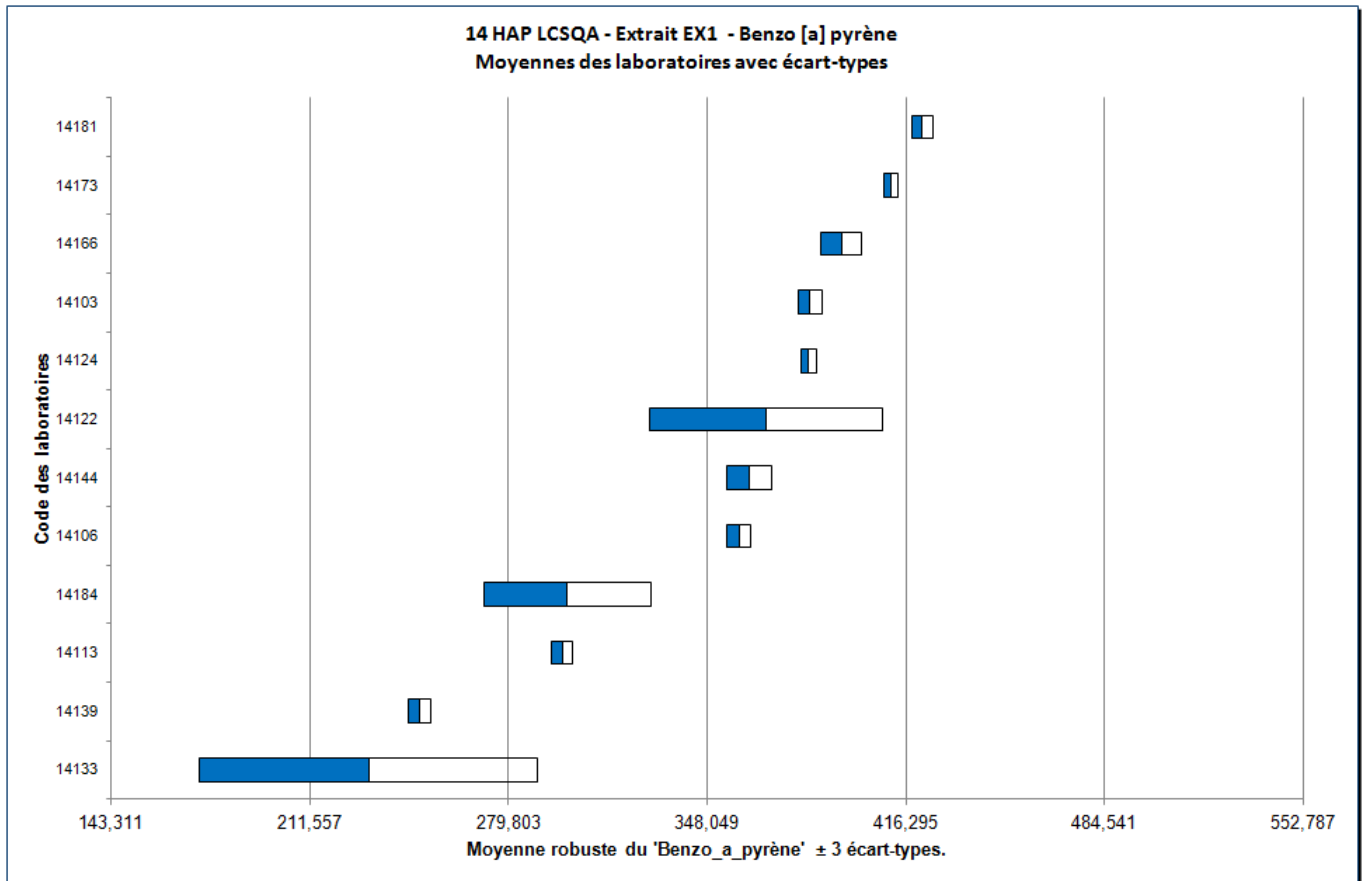


Figure 4 : Répartition des résultats individuels des laboratoires sur l'analyse de l'extrait EX1

2.5 Extrait EX2

Les concentrations en HAP de l'extrait de filtre EX2 correspondent à une concentration en B[a]P proche de 0,1 ng/m³ pour un prélèvement haut débit et 0,6 ng/m³ pour un regroupement de filtres prélevés en bas débit. Les résultats obtenus pour l'ensemble de la population sont présentés dans le Tableau 16. Le Tableau 17 présente les résultats détaillés pour chaque laboratoire.

Tableau 16: Résultats provisoires obtenus par l'ensemble des participants sur l'extrait EX2

Substances (ng/ml)	Résultats bruts					Résultats après traitements statistiques selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5							
	Nombre de laboratoires avec mesures	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	x*	s*	$\hat{\sigma}$	u _x *	S _L	S _R	S _r	U (%)
B[a]A	12	246,27	47,86	19,43%	7,70%	258,30	25,14	26,72	9,07	24,71	26,33	9,07	20%
B[a]P	12	114,99	57,06	49,62%	3,25%	102,62	17,49	18,60	6,31	17,41	17,73	3,34	35%
B[b]F	9	452,63	133,46	29,48%	8,90%	472,80	98,07	106,24	40,86	97,91	98,52	10,93	42%
B[g,h,i]P	12	388,65	60,60	15,59%	3,79%	388,66	38,80	41,25	14,00	37,55	42,34	19,56	22%
B[j]F	7	366,30	82,23	22,45%	3,09%	366,30	93,24	103,13	44,05	92,94	94,15	15,07	51%
B[k]F	10	238,61	85,67	35,90%	2,60%	220,50	16,72	17,98	6,61	16,44	17,54	6,13	16%
Somme BF	5	1028,90	125,14	12,16%	2,76%	1028,90	141,91	162,58	79,33	140,49	146,09	40,05	28%
D[a,h]A	12	142,54	323,90	227,23%	25,62%	41,89	9,83	10,45	3,55	9,74	10,08	2,59	48%
FLU	12	365,10	114,83	31,45%	2,48%	386,22	69,79	74,19	25,18	69,72	70,00	6,25	36%
In[1,2,3,c,d]P	12	411,75	67,89	16,49%	9,38%	411,82	51,16	54,39	18,46	50,16	53,96	19,87	26%
PHE	12	292,39	181,23	61,98%	7,92%	239,38	56,52	60,09	20,40	56,30	57,18	10,03	48%

Tableau 17 : Résultats obtenus par chaque laboratoire pour l'analyse de l'extrait EX2

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène			Benzo_a_pyrene			Benzo_b_fluoranthène			Benzo_g,h,i_pérylène		
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z
14103	268,36	0,50%	0,38	110,93	0,40%	0,45	457,96	0,77%	-0,14	410,30	0,76%	0,52
14106	233,65	5,48%	-0,92	102,45	2,55%	-0,01	493,01	1,27%	0,19	341,49	5,40%	-1,14
14113	279,69	1,65%	0,80	78,96	5,53%	-1,27	NA	NA	NA	362,18	3,94%	-0,64
14122	267,89	4,75%	0,36	107,97	1,99%	0,29	NA	NA	NA	400,52	9,84%	0,29
14124	265,17	0,10%	0,26	100,89	0,95%	-0,09	518,35	0,37%	0,43	376,05	0,51%	-0,31
14133	137,97	67,53%	-2,78	289,52	9,50%	10,05	144,23	67,98%	-2,64	519,52	7,85%	3,17
14139	158,87	1,56%	-3,72	64,16	3,14%	-2,07	332,59	1,94%	-1,32	257,64	2,78%	-3,18
14144	261,06	2,49%	0,10	105,26	0,65%	0,14	514,66	1,79%	0,39	378,76	2,37%	-0,24
14166	248,87	1,95%	-0,35	105,11	0,98%	0,13	506,44	1,49%	0,32	393,74	2,10%	0,12
14173	280,00	0,00%	0,81	115,00	0,00%	0,67	552,50	0,52%	0,75	401,25	0,62%	0,31
14181	277,06	2,04%	0,70	113,95	9,06%	0,61	553,99	4,01%	0,76	387,61	7,94%	-0,03
14184	276,67	4,36%	0,69	85,74	4,29%	-0,91	NA	NA	NA	434,77	1,30%	1,12
Identification Laboratoire	Benzo_j_fluoranthène			Benzo_k_fluoranthène			Somme benzofluoranthène			Dibenzo_a,h_anthracène		
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z
14103	377,13	0,18%	0,11	229,38	0,33%	0,49	1064,47	0,37%	0,22	39,53	0,98%	-0,23
14106	NA	NA	NA	222,01	1,18%	0,08	NA	NA	NA	37,39	8,52%	-0,43
14113	NA	NA	NA	199,75	6,08%	-1,15	1032,67	3,36%	0,02	31,30	3,58%	-1,01
14122	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1163,41	5,75%	0,83	1164,95	192,81%	107,51
14124	322,58	1,62%	-0,42	219,71	0,46%	-0,04	1060,63	0,29%	0,20	42,65	2,20%	0,07
14133	NA	NA	NA	472,65	9,00%	14,02	NA	NA	NA	159,53	76,77%	16,35
14139	233,23	3,40%	-1,29	149,39	3,16%	-3,95	NA	NA	NA	23,79	3,32%	-1,73
14144	344,99	1,94%	-0,21	218,17	1,26%	-0,13	NA	NA	NA	44,92	1,66%	0,29
14166	395,32	9,13%	0,28	216,07	0,97%	-0,25	NA	NA	NA	37,34	1,31%	-0,44
14173	386,25	0,65%	0,19	230,00	0,00%	0,53	NA	NA	NA	42,50	6,79%	0,06
14181	504,62	4,71%	1,34	228,94	3,56%	0,47	NA	NA	NA	42,55	4,66%	0,06
14184	NA	NA	NA	NA	NA	NA	823,31	4,01%	-1,26	44,10	4,85%	0,21
Identification Laboratoire	Fluoranthène			Indéno_1,2,3_c,d_pyrene			Phénanthrène					
	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z	x (ng/ml)	Sr en %	score z			
14103	439,06	0,60%	0,71	407,11	2,76%	-0,09	235,57	0,35%	-0,06			
14106	381,66	1,10%	-0,06	336,77	2,57%	-1,38	510,41	4,10%	4,51			
14113	452,86	1,48%	0,90	423,94	3,54%	0,22	271,86	1,27%	0,54			
14122	342,07	13,14%	-0,60	429,46	13,84%	0,32	264,98	7,30%	0,43			
14124	412,01	0,59%	0,35	395,13	0,63%	-0,31	216,85	0,37%	-0,37			
14133	46,30	4,65%	-4,58	550,81	70,56%	2,56	791,89	69,85%	13,59			
14139	263,35	1,11%	-1,66	267,69	2,80%	-2,65	136,80	1,72%	-1,71			
14144	419,17	3,17%	0,44	412,14	2,87%	0,01	194,57	1,64%	-0,75			
14166	387,18	0,89%	0,01	394,77	0,51%	-0,31	225,58	4,68%	-0,23			
14173	431,25	0,58%	0,61	407,50	0,71%	-0,08	230,00	0,00%	-0,16			
14181	458,79	1,78%	0,98	461,12	9,62%	0,91	220,87	2,98%	-0,31			
14184	347,53	0,68%	-0,52	450,29	2,12%	0,71	209,34	0,84%	-0,50			

Comme pour l'analyse de l'extrait EX1, la population respecte l'incertitude imposée par la directive 2004/107/CE et ceci malgré une solution 3 fois moins concentrée que l'extrait EX1.

Le laboratoire 14133 a dépassé le seuil d'action (score $z = 10,05$) sur l'analyse du B[a]P alors que le laboratoire 14139 a dépassé le seuil d'avertissement.

De façon générale, les chromatogrammes des extraits présentent un bruit de fond beaucoup moins important que ceux obtenus pour les filtres. La quantification des composés cibles est d'autant plus aisée expliquant donc les meilleures performances obtenues pour ce type de matrice. Ce type de matrice apparaît finalement comme peut représentatif d'un extrait « réel ». En effet, afin de pouvoir approvisionner tous les participants (en termes de volume d'extrait), la matrice envoyée (extrait de filtres d'air ambiant) nécessite d'être dopée artificiellement avec des solutions de composés étalons purs. Le rapport signal/bruit obtenu est donc largement plus important que dans le cas d'un extrait « réel » non dopé. A l'avenir, ce type de matrice ne sera plus fourni car il n'apporte finalement que peu d'éléments en termes d'évaluation des performances des laboratoires d'analyses.

2.6 Solution étalon ET1

Les concentrations en HAP de la solution étalon ET1 correspondent à une concentration en B[a]P proche de 0,5 ng/m³ pour un prélèvement haut débit et de 13 ng/m³ pour un prélèvement bas débit. Les résultats obtenus pour l'ensemble de la population sont présentés dans le Tableau 18. Le Tableau 19 présente les résultats détaillés pour chaque laboratoire.

Tableau 18: Résultats provisoires obtenus par l'ensemble des participants sur l'étalon ET1

Substances (unité en ng/ml)	Résultats bruts						Résultats après traitements statistiques selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5								
	Nombre de labos avec mesures	Valeur de référence certifiée X_{MRC}	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	\bar{x}^*	s^*	σ	u_{XMRC}	S_L	S_R	S_r	U (%)	Biais
B[a]A	12	281,573	258,88	69,20	26,73%	5,52%	273,72	35,83	36,10	4,38	35,66	36,33	6,91	27%	non
B[a]P	12	364,088	317,39	72,70	22,91%	4,70%	330,48	42,55	42,80	4,65	42,14	43,76	11,80	26%	oui
B[b]F	9	480,146	401,55	134,54	33,50%	5,77%	437,16	43,42	43,89	6,43	43,25	43,92	7,69	20%	oui
B[g,h,i]P	12	350,918	313,38	67,88	21,66%	6,74%	326,07	37,72	38,70	8,62	37,24	39,15	12,08	24%	non
B[j]F	7	257,79	261,44	38,90	14,88%	3,75%	254,91	27,49	28,03	5,48	27,04	28,78	9,87	23%	non
B[k]F	10	281,435	232,61	56,33	24,22%	8,87%	247,15	17,16	17,73	4,47	16,96	17,72	5,13	14%	oui
Somme BF	5	1019,372	855,68	88,30	10,32%	3,50%	855,68	100,13	100,59	9,56	98,76	104,13	33,02	24%	oui
D[a,h]A	12	77,127	70,93	10,08	14,21%	6,56%	71,20	7,57	9,96	6,48	7,48	7,82	2,28	22%	non
FLU	12	700,998	576,46	193,98	33,65%	5,29%	614,52	100,01	100,32	7,80	99,72	100,89	15,33	33%	oui
In[1,2,3,c,d]P	12	630,295	600,06	92,31	15,38%	9,62%	614,84	61,37	67,61	28,36	60,83	62,94	16,16	20%	non
PHE	11	1414,43	1412,52	134,67	9,53%	3,90%	1381,84	54,25	56,27	14,93	52,97	57,92	23,43	8%	non

Tableau 19 : Résultats obtenus par chaque laboratoire pour l'analyse de la solution étalon ET1

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène					Benzo_a_pyrene					Benzo_b_fluoranthène					Benzo_g,h,i_pérylène				
	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)
14103	297.93	0.80%	30.00	0.45	0.36	360.63	0.47%	30.00	-0.08	-0.06	391.67	0.65%	30.00	-2.02	-1.50	333.87	1.81%	30.00	-0.44	-0.34
14106	245.67	2.08%	13.87	-1.00	-2.05	331.63	2.34%	13.24	-0.76	-1.45	431.82	0.89%	12.67	-1.10	-1.72	321.39	3.60%	12.92	-0.76	-1.31
14113	199.13	2.45%	30.00	-2.28	-2.73	301.94	2.20%	30.00	-1.45	-1.37	NA	NA	30.00	NA	NA	295.44	3.06%	30.00	-1.43	-1.23
14122	295.68	7.35%	28.00	0.39	0.34	316.36	9.10%	41.00	-1.11	-0.73	NA	NA	NA	NA	NA	335.02	3.69%	46.00	-0.41	-0.21
14124	292.65	0.32%	10.00	0.31	0.72	350.42	0.32%	10.00	-0.32	-0.75	447.49	0.11%	10.00	-0.74	-1.40	364.97	1.18%	10.00	0.36	0.70
14133	62.67	44.36%	44.00	-6.08	-15.13	109.61	25.05%	25.00	-6.95	-17.59	51.50	43.78%	44.00	-6.77	-32.90	117.14	51.28%	51.00	-6.04	-7.53
14139	276.57	0.80%	5.00	-0.14	-0.61	365.46	1.41%	4.00	0.03	0.16	467.32	2.09%	4.00	-0.29	-1.13	352.17	2.63%	7.00	0.03	0.08
14144	248.57	2.98%	IA	-0.91	IA	315.45	2.79%	IA	-1.14	IA	412.01	1.78%	IA	-1.55	IA	312.48	1.72%	IA	-0.99	IA
14166	292.06	0.28%	14.00	0.29	0.50	352.53	0.33%	10.00	-0.27	-0.63	463.35	0.19%	20.00	-0.38	-0.38	371.40	0.94%	33.00	0.53	0.33
14173	308.25	0.16%	16.00	0.74	1.07	359.50	0.16%	16.00	-0.11	-0.16	486.25	0.20%	16.00	0.14	0.15	362.00	0.23%	16.00	0.29	0.37
14181	296.64	1.88%	11.66	0.42	0.84	378.23	1.76%	10.13	0.33	0.72	462.54	2.27%	8.86	-0.40	-0.82	313.06	6.96%	8.24	-0.98	-2.44
14184	290.80	3.00%	25.00	0.26	0.25	266.97	10.50%	25.00	-2.27	-2.88	NA	NA	NA	NA	NA	281.61	3.80%	20.00	-1.79	-2.35
Identification Laboratoire	Benzo_j_fluoranthène					Benzo_k_fluoranthène					Somme benzofluoranthène					Dibenzo_a,h_anthracène				
	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)
14103	270.84	0.34%	30.00	0.47	0.32	281.19	0.81%	30.00	-1.14	-0.51	923.70	0.36%	30.00	-0.95	-0.69	72.28	2.70%	30.00	-0.49	-0.38
14106	NA	NA	NA	NA	NA	236.98	0.96%	13.46	-2.51	-2.68	NA	NA	NA	NA	NA	64.92	1.99%	12.91	-1.23	-1.58
14113	NA	NA	30.00	NA	NA	225.54	1.20%	30.00	-3.15	-1.84	860.15	1.30%	30.00	-1.58	-1.23	48.58	1.74%	30.00	-2.87	-2.93
14122	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	856.67	4.21%	32.00	-1.62	-1.18	66.31	6.82%	IA	-1.09	IA
14124	232.32	4.92%	10.00	-0.91	-1.98	248.30	0.18%	10.00	-1.87	-2.51	928.11	1.28%	10.00	-0.91	-1.93	77.94	1.09%	10.00	0.08	0.11
14133	NA	NA	NA	NA	NA	76.04	77.07%	36.00	-10.16	-12.50	NA	NA	NA	NA	NA	90.54	52.11%	52.00	1.35	0.55
14139	251.56	3.05%	8.00	-0.22	-0.54	265.81	1.64%	6.00	-0.88	-1.71	NA	NA	NA	NA	NA	74.22	2.73%	12.00	-0.29	-0.37
14144	222.54	1.47%	IA	-1.26	IA	244.61	2.45%	IA	-2.08	IA	NA	NA	NA	NA	NA	73.59	0.88%	IA	-0.35	IA
14166	255.77	3.94%	29.00	-0.07	-0.05	256.17	0.79%	23.00	-1.43	-0.85	NA	NA	NA	NA	NA	73.07	0.75%	39.00	-0.41	-0.26
14173	255.25	0.38%	16.00	-0.09	-0.12	260.50	0.22%	16.00	-1.18	-0.98	NA	NA	NA	NA	NA	74.75	0.67%	16.00	-0.24	-0.27
14181	341.83	12.15%	7.55	3.00	6.99	251.01	3.36%	7.96	-1.72	-2.78	NA	NA	NA	NA	NA	73.13	3.14%	8.00	-0.40	-0.56
14184	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	709.76	10.35%	20.00	-3.08	-4.32	61.85	4.11%	25.00	-1.53	-1.51
Identification Laboratoire	Fluoranthène					Indéno_1,2,3_c,d_pyrene					Phénanthrène									
	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)					
14103	733.62	3.75%	30.00	0.33	0.30	647.27	5.64%	30.00	0.25	0.17	1433.26	0.25%	30.00	0.33	0.09					
14106	603.65	1.68%	12.84	-0.97	-2.46	538.12	1.58%	17.27	-1.36	-1.69	1347.46	2.09%	14.40	-1.19	-0.68					
14113	511.57	2.05%	30.00	-1.89	-2.46	653.41	0.59%	30.00	0.34	0.23	1376.76	0.82%	30.00	-0.67	-0.18					
14122	545.81	4.60%	IA	-1.55	IA	593.22	1.68%	60.00	-0.55	-0.21	1302.69	5.26%	IA	-1.99	IA					
14124	663.66	0.21%	10.00	-0.37	-1.10	649.23	0.17%	10.00	0.28	0.44	1343.08	0.34%	10.00	-1.27	-1.04					
14133	7.70	36.34%	36.00	-8.91	-87.48	345.37	95.23%	62.00	-2.51	-1.53	1800.70	30.11%	30.00	8.86	1.43					
14139	705.98	1.23%	2.00	0.05	0.47	664.51	0.65%	4.00	0.51	1.09	1427.62	0.87%	2.00	0.23	0.64					
14144	509.47	10.24%	IA	-1.91	IA	550.42	1.74%	IA	-1.18	IA	NA	NA	NA	NA	NA					
14166	653.60	0.87%	13.00	-0.47	-1.10	643.09	2.19%	39.00	0.19	0.10	1343.89	0.11%	22.00	-1.25	-0.47					
14173	680.75	0.22%	16.00	-0.20	-0.37	658.00	0.21%	16.00	0.41	0.46	1372.50	0.21%	16.00	-0.75	-0.38					
14181	689.99	1.12%	10.00	-0.11	-0.31	673.69	3.22%	6.71	0.64	1.20	1376.47	2.03%	10.00	-0.67	-0.54					
14184	611.69	1.14%	20.00	-0.89	-1.45	584.37	2.55%	20.00	-0.68	-0.71	1413.35	0.86%	25.00	-0.02	-0.01					

L'ensemble des participants obtient une incertitude globale satisfaisante (25 %) et cohérente avec celle obtenue en 2012 (30 %) bien que la population ait tendance à sous-estimer la concentration certifiée (Figure 5).

Un biais a de plus été détecté sur l'analyse du B[a]P par la population en raison de la sous-estimation (d'un facteur 3) par le laboratoire 14133.

Enfin, concernant les scores zeta, il apparaît qu'un moins grand nombre de laboratoires dépasse les seuils d'avertissements et d'action que lors de la CIL réalisée en 2012. Ceci indique que de façon générale, les incertitudes des participants ont été mieux estimées et de ce fait, l'incertitude calculée est suffisamment grande pour expliquer l'écart entre le résultat d'analyse et la valeur de référence assignée au matériau lors de l'essai. **Les laboratoires concernés par une action ou un avertissement doivent revoir leur bilan d'incertitude pour voir si une source d'incertitude n'a pas été oubliée ou sous-estimée.**

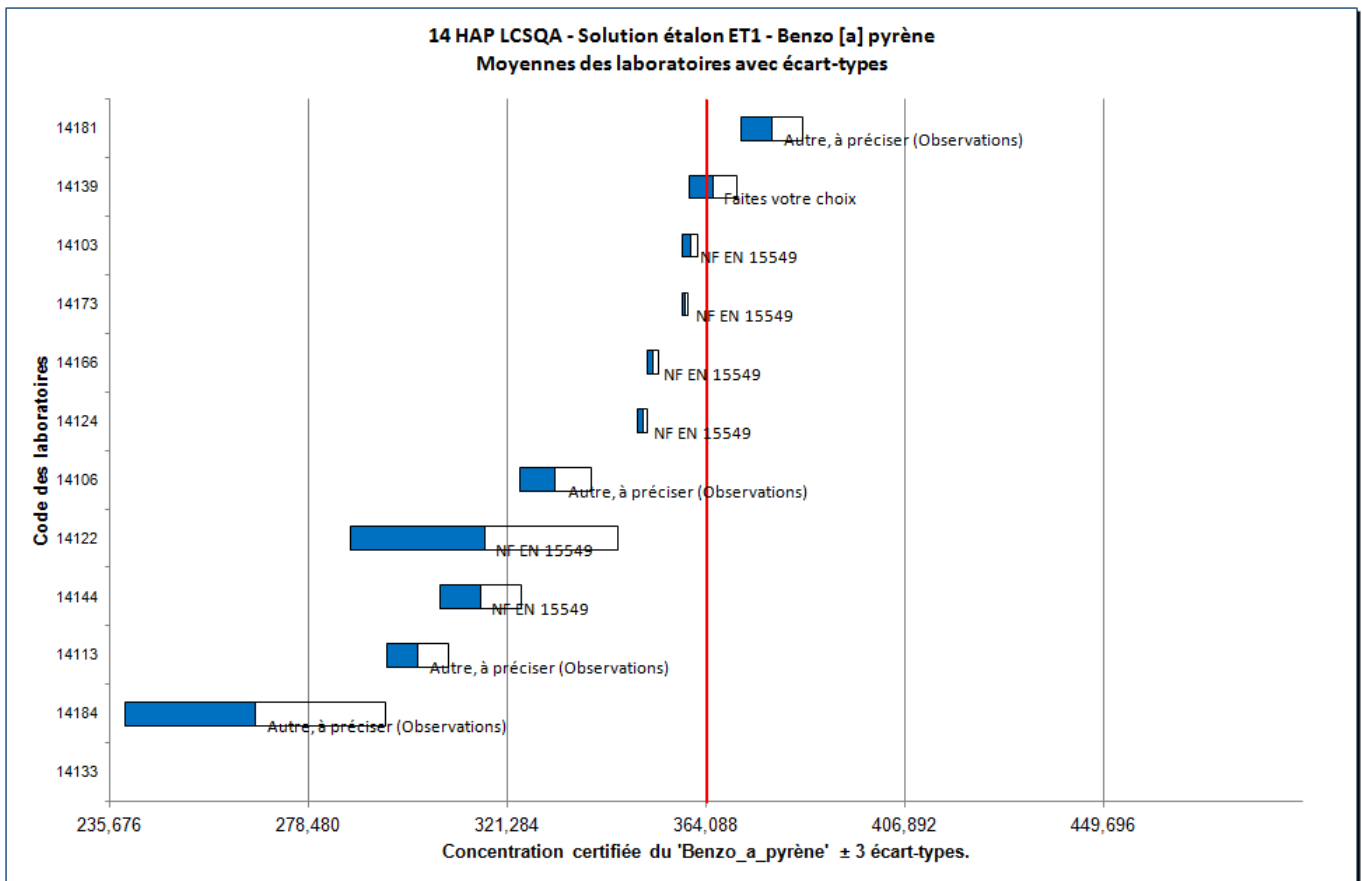


Figure 5 : Répartition des résultats individuels des laboratoires sur l'analyse de la solution étalon ET1

2.7 Solution étalon ET2

Les concentrations en HAP de la solution étalon ET2 correspondent à une concentration en B[a]P proche de 0,02 ng/m³ pour un prélèvement haut débit et 0,5 ng/m³ pour un prélèvement bas débit. Les résultats obtenus pour l'ensemble de la population sont présentés dans le Tableau 20. Le Tableau 21 présente les résultats détaillés pour chaque laboratoire.

Tableau 20: Résultats provisoires obtenus par l'ensemble des participants sur l'étalon ET2

Substances (unité en ng/ml)	Résultats bruts						Résultats après traitements statistiques selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5								
	Nombre de labos avec mesures	Valeur de référence certifiée X_{MRC}	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	\bar{x}^*	s^*	σ	u_{XMRC}	SL	SR	Sr	U (%)	Biais
B[a]A	11	9,451	9,83	1,26	12,84%	9,30%	10,07	1,27	1,28	0,15	1,24	1,37	0,58	27%	non
B[a]P	11	12,221	12,29	4,51	36,71%	10,15%	11,22	1,61	1,62	0,16	1,55	1,75	0,81	31%	non
B[b]F	8	16,116	13,62	3,09	22,65%	11,12%	14,21	1,93	1,94	0,22	1,89	2,02	0,71	28%	oui
B[g,h,i]P	11	11,779	11,58	2,90	25,04%	5,61%	11,09	1,75	1,77	0,29	1,71	1,85	0,70	33%	non
B[j]F	6	8,653	13,88	12,84	92,51%	3,99%	8,32	1,23	1,24	0,18	1,19	1,32	0,56	32%	non
B[k]F	9	9,446	8,99	3,27	36,33%	4,53%	8,20	1,12	1,13	0,15	1,11	1,16	0,31	28%	oui
Somme BF	5	34,216	27,21	2,14	7,85%	3,32%	27,21	2,42	2,44	0,32	2,35	2,61	1,13	19%	oui
D[a,h]A	11	2,589	4,98	3,43	68,81%	9,21%	2,68	0,52	0,56	0,22	0,50	0,57	0,29	43%	non
FLU	11	23,529	19,35	4,37	22,60%	3,37%	20,28	3,68	3,69	0,26	3,65	3,79	1,02	37%	oui
In[1,2,3,c,d]P	11	21,156	19,66	2,09	10,62%	9,95%	20,14	1,95	2,17	0,95	1,87	2,17	1,10	22%	non
PHE	10	47,476	45,02	4,77	10,59%	8,97%	44,78	4,87	4,89	0,50	4,82	5,01	1,36	22%	non

Tableau 21 : Résultats obtenus par chaque laboratoire pour l'analyse de la solution étalon ET2

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène					Benzo_a_pyrene					Benzo_b_fluoranthène					Benzo_g,h,i_pérylène				
	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)
14103	10,93	0,38%	30,00	1,15	0,90	12,05	0,88%	30,00	-0,10	-0,09	12,75	1,08%	30,00	-1,74	-1,75	11,92	2,85%	30,00	0,08	0,08
14106	8,93	1,88%	13,87	-0,40	-0,81	11,33	2,32%	13,24	-0,55	-1,17	14,62	5,03%	12,67	-0,77	-1,57	10,39	1,18%	12,92	-0,79	-1,91
14113	8,22	9,10%	30,00	-0,96	-0,99	9,47	13,21%	30,00	-1,70	-1,92	NA	NA	30,00	NA	NA	8,23	6,44%	30,00	-2,01	-2,80
14122	9,67	9,66%	28,00	0,17	0,16	9,42	10,72%	41,00	-1,73	-1,44	NA	NA	NA	NA	NA	9,80	18,75%	46,00	-1,12	-0,87
14124	9,13	0,58%	10,00	-0,25	-0,66	9,58	0,27%	10,00	-1,64	-5,25	14,25	0,17%	10,00	-0,96	-2,51	10,49	0,90%	10,00	-0,73	-2,15
14133	8,01	67,20%	7,00	0,96	3,88	25,42	67,67%	11,00	13,42	15,41	6,63	68,28%	13,00	-3,75	-16,10	19,36	15,41%	15,00	-4,28	5,12
14139	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14144	9,19	1,01%	IA	-0,20	IA	10,43	0,65%	IA	-1,11	IA	13,75	1,00%	IA	-1,22	IA	10,12	3,38%	IA	-0,94	IA
14166	10,53	1,38%	14,00	0,84	1,43	12,00	1,49%	10,00	-0,14	-0,36	15,40	1,51%	20,00	-0,37	-0,46	12,28	1,00%	33,00	0,28	0,24
14173	12,00	0,00%	16,00	1,99	2,62	12,50	4,62%	16,00	0,17	0,28	17,00	0,00%	16,00	0,46	0,64	13,00	0,00%	16,00	0,69	1,13
14181	10,44	8,38%	12,39	0,77	1,49	12,38	8,88%	20,43	0,10	0,12	14,60	11,92%	19,04	-0,78	-1,08	11,52	9,72%	14,26	-0,15	-0,30
14184	11,07	2,74%	30,00	1,26	0,97	10,58	0,94%	35,00	-1,02	-0,88	NA	NA	NA	NA	NA	10,24	2,04%	35,00	-0,82	-0,85
Identification Laboratoire	Benzo_j_fluoranthène					Benzo_k_fluoranthène					Somme benzofluoranthène					Dibenzo_a,h_anthracène				
	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)
14103	9,28	7,10%	30,00	0,50	0,44	8,82	0,36%	30,00	-0,55	-0,47	30,84	2,03%	30,00	-1,38	-0,73	2,32	10,75%	40,00	-0,48	-0,53
14106	NA	NA	NA	NA	NA	8,13	1,56%	13,46	-1,16	-2,33	NA	NA	NA	NA	NA	2,23	1,42%	12,91	-0,64	-1,38
14113	NA	NA	30,00	NA	NA	7,31	5,50%	30,00	-1,88	-1,93	26,80	1,50%	30,00	-3,04	-1,84	2,33	18,63%	30,00	-0,46	-0,62
14122	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	25,67	6,86%	32,00	-3,50	-2,07	6,00	0,00%	IA	4,80	IA
14124	6,78	6,27%	10,00	-1,51	-4,87	6,10	0,74%	10,00	-2,95	-8,85	27,12	1,55%	10,00	-2,91	-5,09	2,92	2,92%	10,00	0,59	1,27
14133	NA	NA	NA	NA	NA	17,38	22,00%	22,00	7,00	4,14	NA	NA	NA	NA	NA	10,47	66,80%	4,00	20,25	37,65
14139	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14144	10,00	0,00%	IA	-1,09	IA	7,66	0,95%	IA	-1,58	IA	NA	NA	NA	NA	NA	10,00	0,00%	IA	13,21	IA
14166	8,48	4,83%	29,00	-0,14	-0,14	8,42	1,54%	23,00	-0,90	-1,05	NA	NA	NA	NA	NA	2,50	0,82%	39,00	-0,15	-0,16
14173	8,75	5,71%	16,00	0,08	0,13	9,00	0,00%	16,00	-0,39	-0,61	NA	NA	NA	NA	NA	3,00	0,00%	16,00	0,73	1,27
14181	40,00	0,00%	32,74	25,27	4,39	8,08	8,15%	12,67	-1,21	-2,57	NA	NA	NA	NA	NA	4,00	0,00%	17,31	2,51	5,45
14184	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	25,63	4,67%	45,00	-3,52	-1,49	10,00	0,00%	25,00	13,21	6,84
Identification Laboratoire	Fluoranthène					Indéno_1,2,3_c,d_pyrene					Phénanthrène									
	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)					
14103	24,35	4,96%	30,00	0,22	0,22	22,40	4,24%	30,00	0,57	0,36	49,89	0,32%	30,00	0,49	0,32					
14106	20,03	1,74%	12,84	-0,95	-2,67	18,56	2,87%	17,27	-1,20	-1,40	44,31	1,61%	14,40	-0,65	-0,98					
14113	16,40	1,00%	30,00	-1,93	-2,88	18,58	1,71%	30,00	-1,19	-0,87	44,26	1,37%	30,00	-0,66	-0,48					
14122	16,18	8,46%	IA	-1,99	IA	17,94	12,02%	60,00	-1,48	-0,59	37,73	5,42%	IA	-1,99	IA					
14124	22,06	0,68%	10,00	-0,40	-1,30	19,88	3,03%	10,00	-0,59	-0,93	42,10	0,52%	10,00	-1,10	-2,48					
14133	10,00	0,00%	0,00	-3,86	IA	15,94	71,23%	23,00	0,04	0,04	54,40	73,45%	28,00	5,12	5,28					
14139	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA					
14144	18,55	7,72%	IA	-1,35	IA	19,55	1,50%	IA	-0,74	IA	NA	NA	NA	NA	NA					
14166	22,18	0,85%	13,00	-0,37	-0,92	20,97	1,31%	39,00	-0,08	-0,04	46,13	0,64%	22,00	-0,28	-0,26					
14173	23,75	2,11%	16,00	0,06	0,12	23,00	0,00%	16,00	0,85	0,89	47,00	0,00%	16,00	-0,10	-0,13					
14181	23,14	9,17%	15,00	-0,10	-0,22	21,10	6,55%	17,04	-0,03	-0,03	40,09	5,57%	15,00	-1,51	-2,42					
14184	16,21	0,37%	25,00	-1,98	-3,68	18,32	4,98%	30,00	-1,31	-0,98	44,24	0,78%	30,00	-0,66	-0,49					

Malgré une solution étalon ET2 bien moins concentrée que la solution ET1, l'ensemble des laboratoires obtient une incertitude globale sur l'analyse du B[a]P aussi satisfaisante de 31 %. De plus, contrairement à la solution étalon ET1 aucun biais n'a été détecté pour l'ensemble de la population bien que le laboratoire 14133 dépasse toujours le seuil d'action lors de l'évaluation de sa performance par le score z sur l'analyse du B[a]P. Comme pour la solution étalon ET1, la population a tendance à sous-estimer globalement la concentration certifiée de la solution étalon ET2.

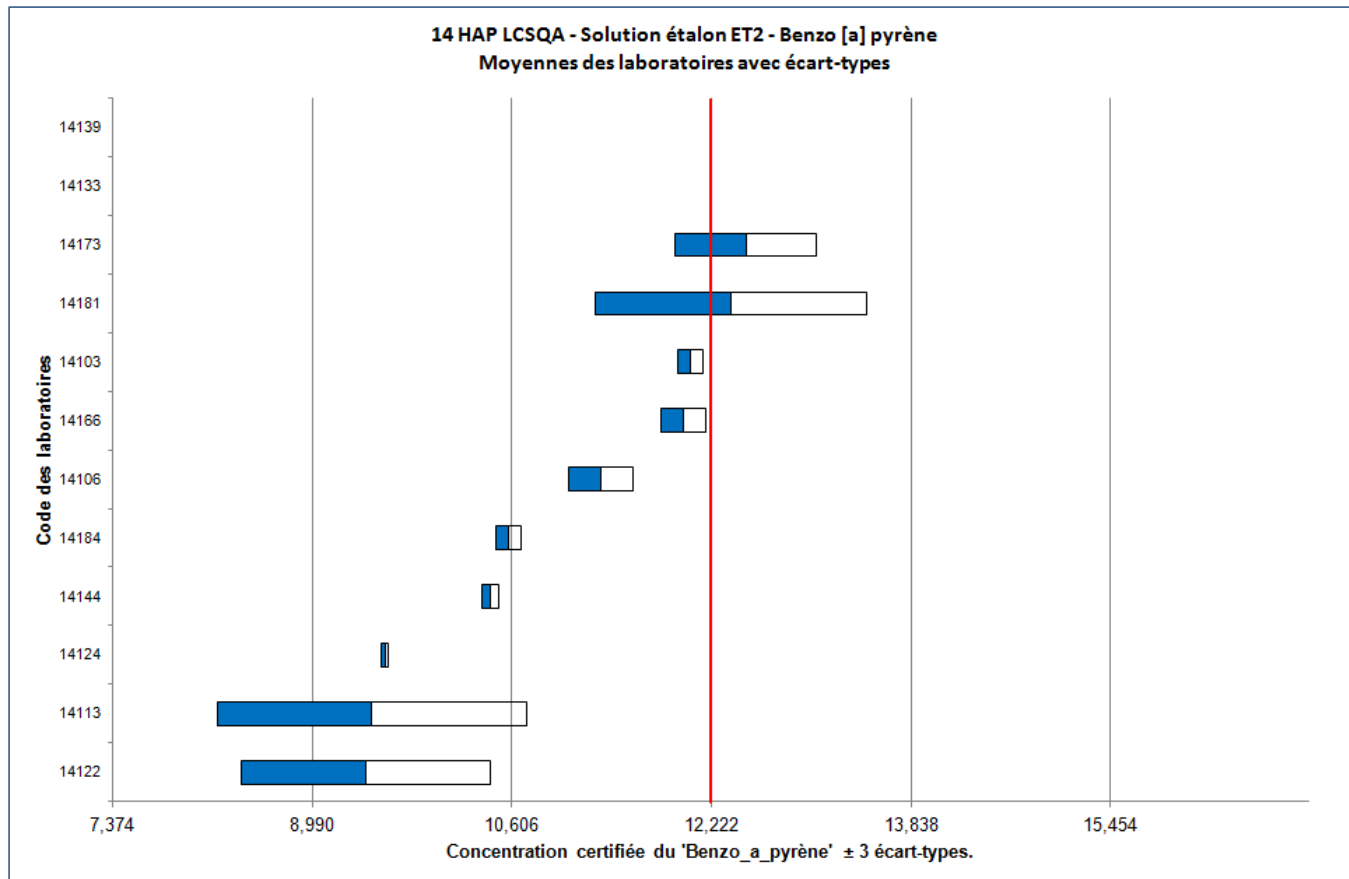


Figure 6 : Répartition des résultats individuels des laboratoires sur l'analyse de la solution étalon ET2

2.8 Solution étalon ET3

Les concentrations en HAP de la solution étalon ET3 correspondent à une concentration en B[a]P proche de 0,15 ng/m³ pour un prélèvement haut débit et de 4 ng/m³ pour un prélèvement bas débit. Les résultats obtenus pour l'ensemble de la population sont présentés dans le Tableau 22. Le Tableau 23 présente les résultats détaillés pour chaque laboratoire.

Tableau 22: Résultats provisoires obtenus par l'ensemble des participants sur l'étalon ET3

Substances (unité en ng/ml)	Résultats bruts						Résultats après traitements statistiques selon les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5								
	Nombre de labos avec mesures	Valeur de référence certifiée X_{MRC}	Moyenne Population	Ecart-type Population	CVR en %	CVrép en %	\bar{x}^*	s^*	σ	$u_{\chi MRC}$	SL	SR	Sr	U (%)	Biais
B[a]A	12	80,339	74,31	19,02	25,60%	10,75%	77,16	13,48	13,53	1,25	13,40	13,69	2,77	35%	non
B[a]P	12	103,883	99,22	15,04	15,16%	8,93%	97,74	11,39	11,47	1,33	11,29	11,67	2,96	24%	non
B[b]F	9	136,997	115,18	36,75	31,91%	12,82%	124,56	13,31	13,43	1,84	13,15	13,75	4,00	22%	oui
B[g,h,i]P	12	100,125	91,70	12,61	13,75%	9,07%	94,26	11,15	11,41	2,46	10,95	11,71	4,16	25%	non
B[j]F	7	73,553	73,20	8,30	11,34%	3,49%	72,52	7,80	7,96	1,56	7,70	8,10	2,51	22%	non
B[k]F	10	80,3	66,71	13,18	19,75%	10,08%	69,40	7,02	7,14	1,28	6,93	7,27	2,17	21%	oui
Somme BF	5	290,85	249,26	22,94	9,20%	4,34%	249,26	26,01	26,15	2,73	25,50	27,49	10,28	22%	oui
D[a,h]A	12	22,006	22,19	10,37	46,75%	9,92%	19,64	2,81	3,36	1,85	2,76	2,92	0,95	30%	non
FLU	12	200,011	158,01	54,80	34,68%	5,19%	166,75	36,58	36,64	2,23	36,53	36,72	3,76	44%	oui
In[1,2,3,c,d]P	12	179,838	177,06	14,63	8,26%	8,56%	177,83	14,77	16,84	8,09	14,27	16,19	7,65	18%	non
PHE	11	403,569	395,03	67,85	17,17%	8,76%	390,54	43,37	43,58	4,26	42,82	44,94	13,65	23%	non

Tableau 23 : Résultats obtenus par chaque laboratoire pour l'analyse de la solution étalon ET3

Identification Laboratoire	Benzo_a_anthracène					Benzo_a_pyrene					Benzo_b_fluoranthène					Benzo_g,h,i_pérylène				
	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)
14103	86.71	0.22%	30.00	0.47	0.49	104.38	0.43%	30.00	0.04	0.03	114.53	0.32%	30.00	-1.67	-1.30	100.70	0.54%	30.00	0.05	0.04
14106	68.02	5.98%	13.87	-0.91	-2.53	87.88	4.71%	13.24	-1.40	-2.68	114.35	5.22%	12.67	-1.69	-3.03	82.56	5.40%	12.92	-1.54	-2.99
14113	56.80	3.62%	30.00	-1.75	-2.77	76.29	3.19%	30.00	-2.41	-2.39	NA	NA	30.00	NA	NA	70.80	2.77%	30.00	-2.57	-2.69
14122	93.96	17.26%	28.00	1.01	1.03	95.62	12.19%	41.00	-0.72	-0.42	NA	NA	NA	NA	NA	107.17	5.31%	46.00	0.62	0.28
14124	78.66	0.78%	10.00	-0.12	-0.41	94.41	0.76%	10.00	-0.83	-1.93	124.51	0.68%	10.00	-0.93	-1.92	92.32	0.98%	10.00	-0.68	-1.49
14133	23.14	91.46%	57.00	-3.96	-7.38	136.85	76.88%	35.00	6.85	3.28	20.19	99.93%	68.00	-8.19	-16.49	71.97	76.88%	35.00	-0.36	-0.32
14139	78.46	3.50%	7.00	-0.14	-0.62	98.80	2.35%	6.00	-0.44	-1.57	133.43	2.26%	5.00	-0.27	-0.94	102.85	3.92%	8.00	0.24	0.57
14144	75.60	2.63%	IA	-0.35	IA	91.83	1.99%	IA	-1.05	IA	122.93	2.96%	IA	-1.05	IA	92.21	1.34%	IA	-0.69	IA
14166	83.36	0.71%	14.00	0.22	0.51	105.66	0.35%	10.00	0.15	0.33	133.10	0.55%	20.00	-0.29	-0.29	104.12	1.33%	33.00	0.35	0.23
14173	89.75	0.56%	16.00	0.70	1.29	106.25	0.47%	16.00	0.21	0.28	141.50	0.41%	16.00	0.34	0.39	104.00	0.00%	16.00	0.34	0.45
14181	84.68	1.38%	11.66	0.32	0.85	106.16	2.08%	10.13	0.20	0.41	132.13	3.09%	8.86	-0.36	-0.79	89.07	8.68%	8.24	-0.97	-2.50
14184	72.80	0.95%	30.00	-0.56	-0.69	86.48	1.77%	35.00	-1.52	-1.15	NA	NA	NA	NA	NA	82.66	1.73%	35.00	-1.53	-1.19
Identification Laboratoire	Benzo_j_fluoranthène					Benzo_k_fluoranthène					Somme benzofluoranthène					Dibenzo_a,h_anthracène				
	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)
14103	75.81	0.54%	30.00	0.28	0.20	75.90	0.28%	30.00	-0.62	-0.38	266.24	0.21%	30.00	-0.94	-0.61	21.68	1.06%	30.00	-0.10	-0.09
14106	NA	NA	NA	NA	NA	64.78	5.34%	13.46	-2.18	-3.42	NA	NA	NA	NA	NA	17.35	5.40%	12.91	-1.39	-2.15
14113	NA	NA	30.00	NA	NA	61.36	3.05%	30.00	-2.66	-2.04	228.52	4.02%	30.00	-2.38	-1.81	15.60	4.02%	30.00	-1.91	-2.15
14122	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	269.50	12.94%	32.00	-0.82	-0.49	19.30	13.42%	IA	-0.80	IA
14124	67.45	1.40%	10.00	-0.77	-1.64	69.57	0.99%	10.00	-1.50	-2.90	261.53	0.94%	IA	-1.12	IA	21.34	1.40%	10.00	-0.20	-0.31
14133	NA	NA	NA	NA	NA	31.97	82.91%	45.00	-5.28	-6.18	NA	NA	NA	NA	NA	54.45	76.31%	34.00	-15.08	-5.36
14139	70.42	4.99%	10.00	-0.39	-0.81	76.03	2.35%	7.00	-0.60	-1.45	NA	NA	NA	NA	NA	17.27	7.78%	17.00	-1.41	-2.01
14144	62.84	1.24%	IA	-1.35	IA	66.99	3.49%	IA	-1.87	IA	NA	NA	NA	NA	NA	20.05	1.25%	IA	-0.58	IA
14166	71.19	3.25%	29.00	-0.30	-0.23	73.80	0.56%	23.00	-0.91	-0.76	NA	NA	NA	NA	NA	20.41	0.97%	39.00	-0.47	-0.36
14173	75.75	0.66%	16.00	0.28	0.35	75.00	0.00%	16.00	-0.74	-0.86	NA	NA	NA	NA	NA	21.50	2.69%	16.00	-0.15	-0.20
14181	88.95	12.34%	7.55	1.93	4.16	71.69	1.81%	7.96	-1.21	-2.78	NA	NA	NA	NA	NA	20.80	3.16%	8.00	-0.36	-0.59
14184	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	220.52	3.58%	20.00	-2.69	-3.17	16.52	1.59%	25.00	-1.63	-1.98
Identification Laboratoire	Fluoranthène					Indéno_1,2,3_c,d_pyrene					Phénanthrène									
	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)	x (ng/ml)	Sr en %	u _x (% k=2)	score z	Score Zéta (ζ)					
14103	208.91	0.51%	30.00	0.24	0.28	185.99	1.52%	30.00	0.37	0.21	417.09	0.28%	30.00	0.31	0.22					
14106	156.46	5.37%	12.84	-1.19	-4.23	146.43	7.87%	17.27	-1.98	-2.23	353.32	6.33%	14.40	-1.15	-1.95					
14113	151.36	1.68%	30.00	-1.33	-2.13	166.87	5.39%	30.00	-0.77	-0.49	430.64	1.68%	30.00	0.62	0.42					
14122	123.63	11.17%	IA	-2.08	IA	197.08	7.83%	60.00	1.02	0.29	275.86	10.23%	IA	-2.93	IA					
14124	184.22	0.51%	10.00	-0.43	-1.67	182.31	1.30%	10.00	0.15	0.20	361.30	0.59%	10.00	-0.97	-2.28					
14133	7.02	24.86%	24.00	-8.27	-81.08	183.13	71.40%	23.00	0.20	2.85	554.67	71.86%	24.00	7.71	5.04					
14139	193.51	1.03%	3.00	-0.18	-1.78	159.63	1.32%	7.00	-1.20	-2.06	421.90	2.19%	4.00	0.42	1.94					
14144	143.98	13.92%	IA	-1.53	IA	178.65	0.13%	IA	-0.07	IA	NA	NA	NA	NA	NA					
14166	186.91	0.31%	13.00	-0.36	-1.06	180.89	1.80%	39.00	0.06	0.03	380.70	0.39%	22.00	-0.52	-0.54					
14173	196.25	0.25%	16.00	-0.10	-0.24	186.25	0.27%	16.00	0.38	0.36	391.25	0.24%	16.00	-0.28	-0.39					
14181	200.11	0.73%	10.00	0.00	0.01	192.09	1.97%	6.71	0.73	1.18	391.11	1.19%	10.00	-0.29	-0.62					
14184	143.83	1.99%	20.00	-1.53	-3.88	165.40	1.88%	20.00	-0.86	-0.78	367.56	1.41%	25.00	-0.83	-0.78					

Pour l'analyse de la solution étalon ET3, la population obtient logiquement une bonne incertitude de 24 % sur l'analyse du B[a]P, les niveaux de concentration de cette solution se trouvant entre ceux des solutions étalon ET1 et ET2. Aucun biais n'a été détecté sur l'analyse du B[a]P. La laboratoire 14113 dépasse le seuil d'avertissement sur l'évaluation des ces performances par le score Z pour l'analyse du B[a]P, le laboratoire 14133 dépassant à nouveau le seuil d'action. La Figure 7 représente la dispersion des participants vis-à-vis de la valeur certifiée en B[a]P.

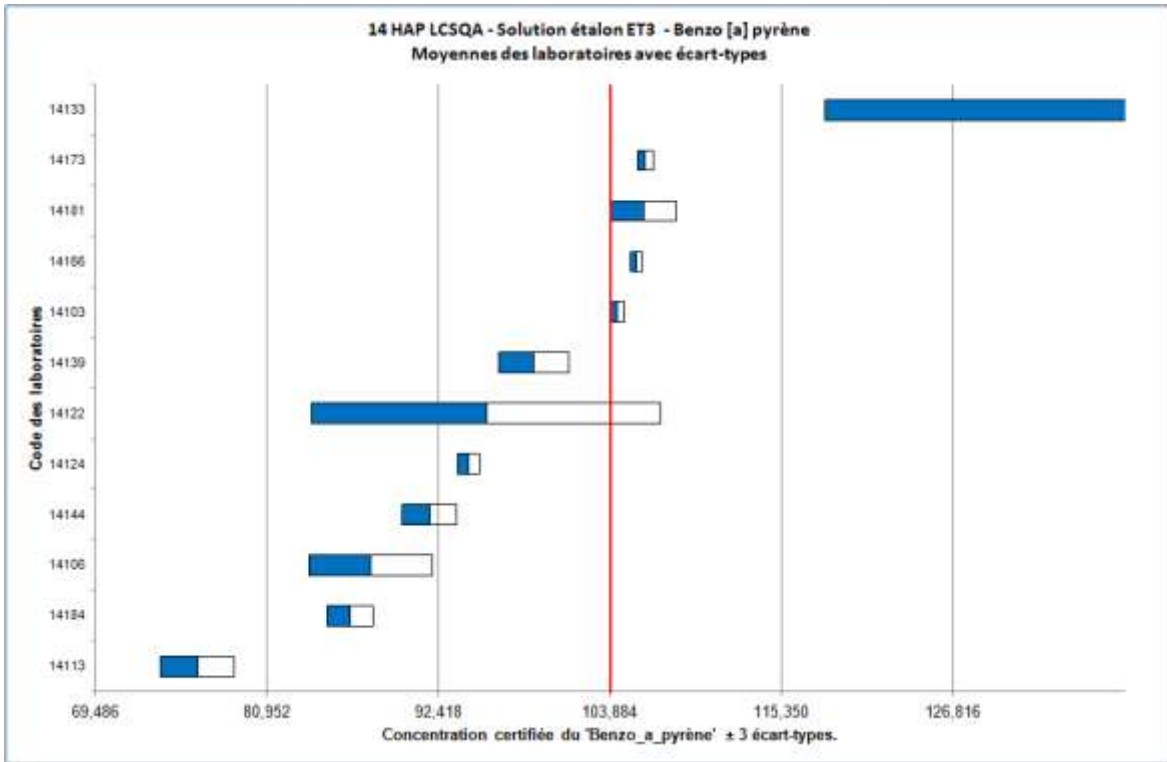


Figure 7 : Répartition des résultats individuels des laboratoires sur l'analyse de la solution étalon ET3

3. HISTORIQUE DES PARTICIPANTS

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

Les Figures 8 à 10 présentent l'incertitude élargie obtenue pour chaque matrice depuis 2004. Il est également renseigné la concentration équivalente à un prélèvement haut et bas débit en B[a]P de chaque matrice.

Concernant les filtres, une nette dégradation a été constatée cette année et fait suite à des résultats déjà mitigés en 2012 pour des concentrations similaires.

Suite à des résultats médiocres obtenus en 2008 pour les extraits, les laboratoires ont fortement amélioré et maintenu leur performance pour l'analyse de ces matrices lors des trois dernières CIL.

Pour les solutions étalons, il est constaté une légère amélioration depuis la dernière CIL pour des performances toujours satisfaisantes. Le changement de solvant utilisé (le toluène étant remplacé par de l'acétonitrile) n'a pas impacté les performances globales des participants. L'utilisation de l'acétonitrile en tant que sera pérennisée car aussi bien compatible pour les analyses en HPLC que en GC ce qui n'était pas le cas avec le toluène.

Il convient que chaque AASQA réalise le suivi individuel de son laboratoire sous-traitant par l'établissement d'une carte de contrôle pluriannuelle de ses performances pour chacun des paramètres concernés en tenant compte des dispositifs de prélèvements utilisés.

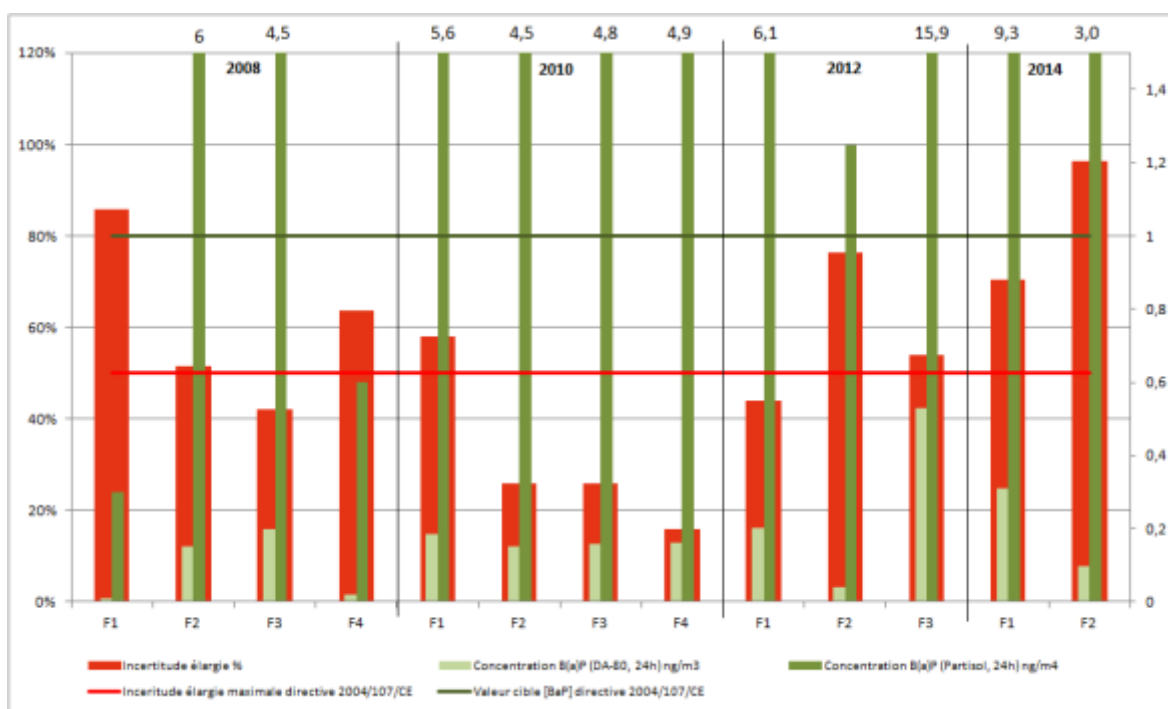


Figure 8 : Evolution de l'incertitude élargie obtenus sur les filtres pour l'analyse du B[a]P depuis 2008

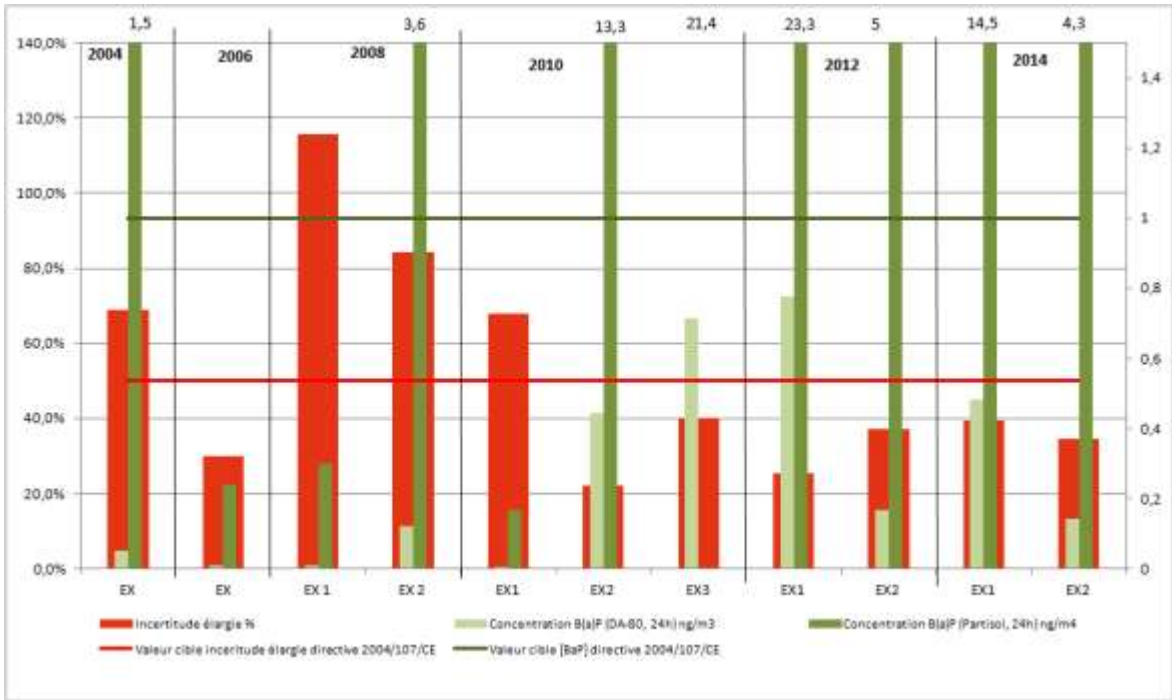


Figure 9 : Evolution de l'incertitude élargie obtenus sur les extraits pour l'analyse du B[a]P depuis 2004

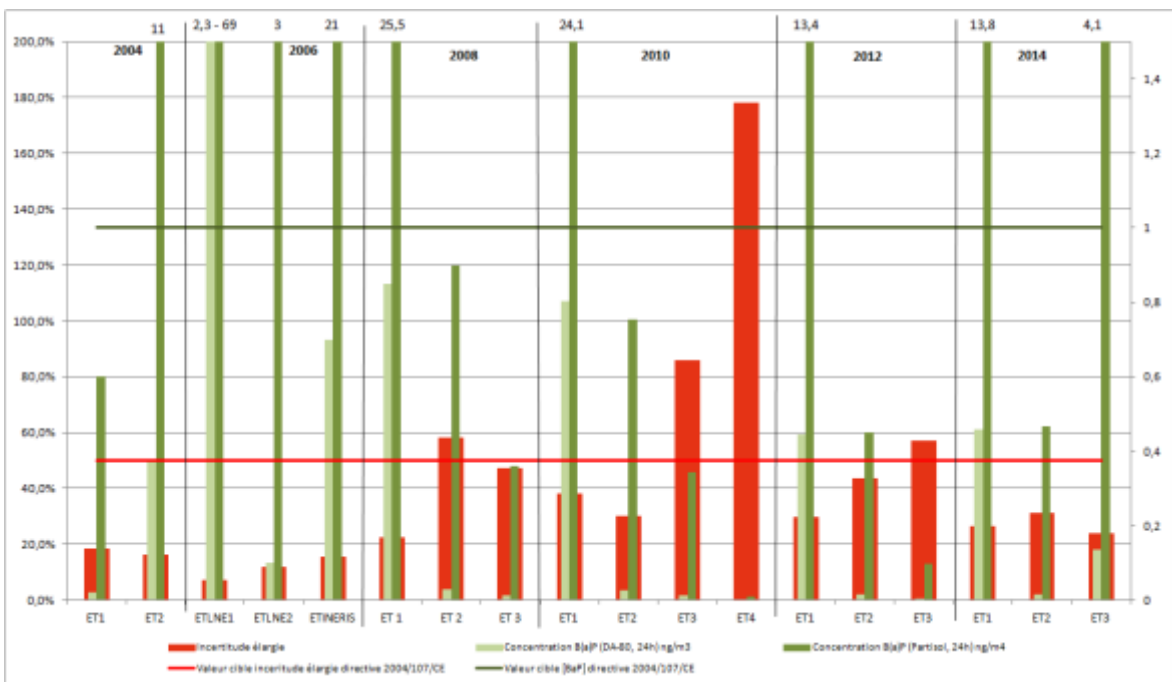


Figure 10 : Evolution de l'incertitude élargie obtenus sur les solutions étalons pour l'analyse du B[a]P depuis 2004

4. CONCLUSION

Dans le cadre de la mise en œuvre des demandes qualité fixés par le ministère chargé de l'environnement, un essai de comparaison inter laboratoires analytique a été organisé par l'INERIS en collaboration avec le LNE au premier semestre 2014. Cet essai portait sur l'analyse du benzo[a]pyrène ([B[a]P) et des autres HAP concernés par la directive 2004/107/CE du 15 décembre 2004 ainsi que sur le phénanthrène, le fluoranthène et le benzo[g,h,i]pérylène.

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

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

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

Les laboratoires dépassant les seuils d'évaluations lors de l'évaluation d'aptitude par les scores Z et Zeta doivent mettre en place des actions correctives sur la méthode de mesure des composés incriminés.

Lors de cette CIL, l'analyse des filtres fait ressortir une grande dispersion des résultats des participants comparés aux années précédentes et entraîne un dépassement des exigences de la directive 2004/107/CE vis-à-vis de l'incertitude élargie. Un bruit de fond dégradé des chromatogrammes paraît avoir dérangé plusieurs participants. Cependant, ceci ne peut pas expliquer seul les résultats obtenus. En effet, les filtres ayant été prélevés en fond urbain sont représentatifs de ce que les laboratoires ont l'habitude d'analyser au cours de l'année.

A contrario, l'analyse des solutions étalons et des extraits présente de bons résultats. De plus, il est apparu qu'un moins grand nombre de laboratoires dépassait les seuils d'avertissements et d'actions pour les scores Zeta en comparaison des résultats obtenus en 2012. Ceci indique que de façon générale les incertitudes des participants ont été mieux estimées et de ce fait l'incertitude calculée est suffisamment grande pour expliquer l'écart entre le résultat d'analyse et la valeur de référence assignée au matériau lors de l'essai. Les laboratoires concernés par une action ou un avertissement doivent revoir leur bilan d'incertitude pour voir si une source d'incertitude n'a pas été oubliée ou sous-estimée.

Les AASQA doivent toujours porter une grande attention aux limites de quantification de leurs laboratoires. En effet, seulement 4 laboratoires sur les 11 ayant rendu des résultats respectent les LQ compatibles aux prélèvements bas débits. Le respect des LQ doivent être imposé par les AASQA et faire parti intégrante du cahier des charges rédigés pour les laboratoires. Une attention toute particulière doit être portée par les AASQA utilisatrices de prélèvements bas débits qui occasionnent des incertitudes, LQ et valeurs de blancs analytiques plus contraignantes.

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

Les CIL sur l'analyse des HAP dans l'air ambiant sont usuellement organisées tous les deux ans. Bien qu'il existe des méthodes normalisées, l'analyse des HAP reste complexe et nécessite un contrôle qualité rigoureux, ainsi compte-tenu des résultats forts dégradés sur l'analyse des filtres cette année, une nouvelle CIL sera organisée au premier semestre 2015.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org