



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n°7 - Surveillance des HAP

(Rapport 1/4)

Essai interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Juin 2004
Convention : 04000087

Eva LEOZ-GARZIANDIA



Essai interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 04000087

Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et
des Risques (DPPR)

ETUDE N°7 : RAPPORT 1/4

JUIN 2004

S. FABLE, M.P. STRUB

Ce document comporte 42 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Marie Pierre STRUB	Martine RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Unité Chimie Analytique et Environnementale Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ	3
INTRODUCTION	5
1. ORGANISATION GÉNÉRALE DE L’ESSAI ET PRÉSENTATION DU TRAITEMENT STATISTIQUE	7
1.1 ORGANISATION DE L’ESSAI	7
1.2 NOMBRE DE LABORATOIRES PARTICIPANT À L’ESSAI	7
1.3 CONTRÔLES PRÉALABLES DES MATÉRIAUX D’ESSAI.....	8
1.3.1 <i>Homogénéité</i>	8
1.3.2 <i>Stabilité des matériaux d’essais</i>	9
1.4 EXPLOITATION STATISTIQUE DES RÉSULTATS.....	9
1.4.1 <i>Test de Cochran – Variabilité intra-laboratoire</i>	9
1.4.2 <i>Test de Grubbs - Variabilité interlaboratoires</i>	10
1.4.3 <i>Critère d’évaluation des résultats des laboratoires : Z-score</i>	10
2. RÉSULTATS DE L’ESSAI D’INTERCOMPARAISON	11
2.1 CHOIX DES HAP.....	11
2.2 PRÉPARATION DES MATÉRIAUX D’ESSAIS	11
2.2.1 <i>Concentrations ambiantes équivalentes</i>	12
2.3 SUIVI DE L’HOMOGENÉITÉ ET DE LA STABILITÉ	13
2.4 RÉSULTATS OBTENUS.....	14
2.4.1 <i>Moyennes et écart-types de reproductibilité sur l’ensemble de la population</i>	14
2.4.2 <i>Moyennes et écart-types de référence</i>	19
2.4.3 <i>Evaluation des résultats des laboratoires : Z-scores</i>	22
3. DISCUSSION SUR LE RENDU DES RÉSULTATS	30
3.1 MÉTHODES MISES EN ŒUVRE PAR LES PARTICIPANTS	30
3.1.1 <i>Méthodes pour les matériaux d’essai ET1, ET2 et EX</i>	31
3.1.2 <i>Méthodes pour le matériau solide (MAT)</i>	31
3.1.3 <i>Discussion</i>	32
3.2 INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS	32
3.2.1 <i>Solution reconstituée de concentration connue ET 1</i>	32
3.2.2 <i>Solution reconstituée de concentration connue ET 2</i>	34
3.2.3 <i>Matériau d’essai « extrait »</i>	35
3.2.4 <i>Matériau d’essai solide « MAT 1 à 4 »</i>	36
4. CONCLUSIONS – RECOMMANDATIONS	39
4.1 MÉTHODES.....	39
4.2 PERFORMANCES DES LABORATOIRES	39
Le Benzo(a)pyrène.....	41
4.3 RECOMMANDATIONS.....	41
Pour les laboratoires.....	41
Pour les AASQA.....	41
5. LISTE DES ANNEXES	42

RESUME

Dans le cadre de l'assistance aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), un essai interlaboratoires a été organisé par l'INERIS en novembre 2003. Cet essai portait sur l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant, en vue de la publication de la future quatrième directive fille européenne les concernant.

L'objectif de cet essai était d'une part de fournir aux AASQA des éléments sur les performances analytiques des laboratoires, et d'autre part, de permettre aux laboratoires d'améliorer leur savoir-faire sur l'analyse des HAP sélectionnés et au final de permettre une meilleure comparabilité des données obtenues notamment sur l'action nationale de surveillance des HAP dans l'air ambiant.

Chaque participant a reçu trois types de matériaux d'essai préparés à partir :

- d'une solution reconstituée de concentration connue en HAP,
- d'un extrait d'un prélèvement d'air effectué par nos soins et
- d'un matériau de référence solide .

Les principaux résultats de cet essai interlaboratoires sont les suivants :

- Le mode d'étalonnage couramment pratiqué dans les laboratoires français est l'étalonnage externe sans prise en compte du rendement d'extraction, ce qui peut expliquer, en partie, la forte variabilité interlaboratoires des résultats. Même si les normes existantes ne donnent pas de recommandations explicites sur ce sujet les informations relatives au rendement d'extraction seront demandées pour les essais à venir.
- Dix laboratoires sur douze n'ont pas rendu de résultat pour le B(j)F, composé qui avait été rajouté à la liste suite aux préconisations de la future directive fille européenne mais dont la séparation est difficile. Même si la plupart des laboratoires ne semble pas maîtriser l'analyse de ce composé, compte tenu des dernières évolutions du texte de la directive (possibilité de déterminer la somme de B(b)F, B(k)F et B(j)F), ceci ne constitue plus un réel problème.
- Quelques participants montrant des difficultés sur la répétabilité de leurs résultats (CV_r élevé) sont retrouvés régulièrement au cours de l'essai quel que soit le type de matrice. La difficulté ne réside pas dans le type de matrice mais résulte plutôt d'un problème d'optimisation de la méthode au sein de leur laboratoire.
- Les fortes dispersions interlaboratoires observée dans certains cas (non attribuables aux faibles concentrations mesurées ou aux valeurs non certifiées...) indiquent clairement qu'une action doit être menée dans chaque laboratoire pour valider et optimiser la méthode analytique lors de l'analyse des échantillons réels afin d'obtenir des répétabilités interlaboratoires au même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la matrice « EX ».



- Cet exercice met en évidence la difficulté pour les laboratoires à travailler à proximité des limites de détection. L'utilisation des appareils à faible débit paraît difficile compte tenu des résultats obtenus et sachant que les concentrations sur lesquelles les laboratoires ont travaillé (voir tableau 27) sont représentatives de celles rencontrées dans les différents sites français (voir rapport LCSQA concernant le programme pilote HAP de décembre 2003). Les problèmes les plus importants ont été rencontrés pour les composés lourds (composés préconisés dans la future directive fille) travaillant à des faibles concentrations. L'utilisation des appareils de prélèvement à haut débit est préconisée afin d'éviter des problèmes analytiques dus aux limites de détection des laboratoires et/ou à une dispersion trop importante des résultats.
- Les résultats obtenus pour le Benzo(a)pyrène permettent de confirmer la pertinence des résultats rendus par tous les laboratoires participant au programme pilote, compte tenu des conditions de prélèvement (préleveurs haut débit).

INTRODUCTION

Par anticipation de la quatrième directive fille concernant l'arsenic, le nickel, le cadmium, le mercure et les HAP et en concertation avec le MEDD, l'ADEME a mis en place (octobre 2001) et a financé un programme pilote national de surveillance des HAP dans l'air ambiant.

Les objectifs de ce programme étaient de :

- Connaître les niveaux rencontrés en France
- Faire des études en vue de déterminer des choix métrologiques pertinents
- Quantifier les incertitudes
- Elaborer une stratégie de mesure adéquate (sites, fréquence..) et établir des coopérations entre AASQA
- Evaluer les coûts

L'INERIS dans le cadre de ses activités au sein du LCSQA, a assuré pour ce programme :

- L'appui technique aux AASQA et aux laboratoires impliqués
- L'aide au choix des sites, préleveurs, filtres, laboratoires...
- La rédaction des documents de recommandations (prélèvement, transport, traitement, analyse, étalons..)
- L'organisation des campagnes d'intercomparaisons
- Le traitement, l'exploitation et la synthèse des données issues de la phase pilote
- Les évaluations des d'équipements et des procédures

Pendant deux ans, neuf AASQA ont participé à ce programme avec sept laboratoires associés. Différents sites de typologies différentes (5 sites trafic, 7 sites urbains et 2 sites industriels) ont été ainsi instrumentés, afin de couvrir la gamme la plus large de concentrations et de profils des HAP.

Des prélèvements de 24 heures ont été réalisés tous les 6 jours de façon à couvrir tous les jours de la semaine. Les phases gazeuse et particulaire des HAP ont été prélevées à l'aide des appareils haut débit (30 m³/h) munis des têtes PM10.

Douze HAP différents ont ainsi été mesurés par les laboratoires associés aux différentes AASQA. Chaque laboratoire pouvait utiliser sa propre méthode analytique à condition de participer à des campagnes d'intercomparaisons.

La dernière version de la quatrième directive fille (mars 2004) préconise pour les HAP, une valeur cible à respecter seulement pour le benzo(a)pyrène (B(a)P) de 1 ng/m³ en moyenne annuelle dans la fraction PM 10 et sur la base des prélèvements de 24 heures.

Le B(a)P a été choisi comme composé représentant le risque cancérigène de tous les HAP dans l'air ambiant, mais pour évaluer la contribution du B(a)P, les états membres devront également mesurer sur un nombre limité des site les HAP suivants :

Benzo(a)anthracène (B(a)A), benzo(b)fluoranthène (B(b)F), benzo(j)fluoranthène (B(j)F), benzo(k)fluoranthène (B(k)F), indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP) et dibenzo(a,h)anthracène (DB(ah)A).

Le fluoranthène (FL) faisait également partie de la liste, mais il a été supprimé dans cette dernière version ce qui limiterait la mesure des HAP à la phase purement particulaire.

Compte tenu des préconisations de la directive fille, de la fin du programme pilote national et du souhait exprimé par plusieurs AASQA d'utiliser des appareils à bas débit (débit de prélèvement autour de 1 m³/h) pour le prélèvement des HAP, il est apparu nécessaire à l'INERIS d'organiser un deuxième exercice d'intercomparaison, ouvert cette fois-ci à tous les laboratoires qui voudraient réaliser la mesure des HAP dans l'air ambiant.

Un essai interlaboratoires a donc été organisé en novembre 2003 concernant les 12 HAP mesurés lors du programme pilote ainsi que le B(j)F composé qui n'a pas été mesuré durant le programme pilote mais qui fait partie de la liste des HAP à mesurer dans la directive. Les concentrations ambiantes équivalentes des différents matériaux d'essai ont été choisies de façon à simuler un prélèvement de 24 heures avec un appareil de prélèvement bas débit, toujours en restant dans les concentrations limites à respecter par rapport aux préconisations de la future directive fille.

L'objectif de l'essai était d'une part, de permettre aux laboratoires d'améliorer leur savoir-faire sur l'analyse des HAP sélectionnés et de ce fait de permettre une meilleure comparabilité des données obtenues notamment au vu des obligations réglementaires à venir, et d'autre part d'étudier la faisabilité analytique lors de l'utilisation des appareils à bas débit.

Le présent rapport présente dans le chapitre 1, l'organisation de l'essai interlaboratoires et les traitements statistiques mis en application. Les chapitres 2 et 3 détaillent les résultats pour chaque HAP ainsi que les principaux enseignements, en terme de comparabilité des résultats et d'aptitude des laboratoires.




1. ORGANISATION GENERALE DE L'ESSAI ET PRESENTATION DU TRAITEMENT STATISTIQUE

1.1 ORGANISATION DE L'ESSAI

L'essai d'inter comparaison s'est décliné en huit phases distinctes :

- **Août 2003** : Afin de définir le programme des essais 2003, une enquête préliminaire a été réalisée par mail auprès de l'ensemble des AASQA et des laboratoires qui avaient exprimé le souhait de mesurer les HAP dans l'air ambiant. Plusieurs laboratoires et une AASQA ont manifesté leur intérêt.
- **Septembre 2003** : Envoi par courrier aux laboratoires et AASQA intéressés d'un document décrivant le contexte et le déroulement de l'essai ainsi que le formulaire d'inscription à l'essai interlaboratoires 2003 (cf. annexe 3 du rapport HAP de décembre 2003).
- **Octobre 2003** : Envoi d'un courrier précisant la prise en compte de la participation du laboratoire et diffusion des documents relatifs à cet essai.

En parallèle, des essais préliminaires ont été organisés au sein de nos laboratoires afin de vérifier et sélectionner  matrices et les divers flacons pour la mise en place de cet essai. Les essais préliminaires ont porté principalement sur le prélèvement d'air pour l'analyse des HAP, et sur l'homogénéité des échantillons.

- **Novembre 2003** : Phase de préparation et d'expédition des matériaux d'essais. Envoi également d'une fiche d'identification avec le code correspondant à chaque laboratoire.
- **Novembre à décembre 2003** : Phase d'analyse par les participants ; suivi de l'homogénéité et de la stabilité des matériaux d'essais dans nos laboratoires.

Décembre à janvier 2004 : Collecte des bordereaux de résultats et intégration des résultats de chaque participant dans la base d'analyse statistique avec vérification des saisies par les laboratoires.

- **Février à mai 2004** : Phase d'analyse statistique des résultats.
- **Juin 2004** : rédaction du rapport.

1.2 NOMBRE DE LABORATOIRES PARTICIPANT A L'ESSAI

12 laboratoires se sont inscrits à l'essai interlaboratoires (voir liste en annexe 1). Ils ont rendu des résultats complets ou partiels puisque cette option était possible. Afin de garder le caractère anonyme de l'exercice, un code confidentiel a été attribué à chaque participant.

1.3 CONTROLES PREALABLES DES MATERIAUX D'ESSAI

Avant la distribution des matériaux d'essai, l'organisateur doit démontrer que le matériau soumis à l'essai est suffisamment stable et homogène. Dans certains cas, les tests d'homogénéité peuvent ne pas être réalisés antérieurement à la distribution pour des raisons techniques, pratiques ou logistiques¹.

Dans notre cas, le suivi de l'homogénéité et de la stabilité a été réalisé au moment de l'analyse par les laboratoires compte tenu du fait que certains composés choisis peuvent se dégrader relativement rapidement.

Les résultats obtenus sur l'homogénéité et la stabilité des matériaux d'essais sont ensuite exploités dans le cadre de l'interprétation des résultats de l'essai.

1.3.1 Homogénéité

Pour chaque matériau d'essai préparé, 2 échantillons dans le cas des matériaux ET1, ET2 et EX, et 4 échantillons dans le cas du MAT sont prélevés aléatoirement de manière à établir l'homogénéité des matériaux, en s'appuyant sur les prescriptions du projet de norme 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 4 mesures pour ET 1, ET 2 et Ex et 8 mesures pour MAT.

Les résultats d'analyse ont été interprétés à l'aide de deux tests statistiques en s'appuyant sur les recommandations décrites dans le « Proficiency testing in analytical chemistry² ».

- Le premier test, nommé **F-test**, est appliqué sur les résultats des mesures effectuées. Ce test consiste à comparer la valeur **F calculée** à la valeur **F table** obtenue dans la table de SNEDECOR. Si la valeur **F calculée** est inférieure à la valeur **F table**, le matériau d'essai est considéré comme homogène :

$$\text{Si } F_{\text{calculé}} = \frac{Sx^2}{Sr^2} \text{ (ou } \frac{Sr^2}{Sx^2}) < F_{\text{table}} \quad \text{Équation 1}$$

alors l'homogénéité est vérifiée

avec :

Sx^2 : variance globale (calculée sur l'ensemble des résultats des 4 ou 8 mesures)

Sr^2 : variance de répétabilité analytique ou variabilité intra-échantillon (calculée à partir des résultats des duplicats d'analyse d'un même échantillon)

Et $\frac{Sx^2}{Sr^2}$ ou $\frac{Sr^2}{Sx^2}$: choisi de manière à obtenir un ratio > 1

¹ « Organismes de comparaisons interlaboratoires – Exigences pour l'accréditation » Document n° LAB CIL REF 02- Révision 00 - Juillet 2002

² Proficiency testing in analytical chemistry, R.E. Lawn, M. Thompson & R.F. Walker, The Royal Society of Chemistry, (1997), p 51-53.

- Si la valeur **F calculée** est supérieure à la valeur **F table** obtenue, le matériau d’essai sera considéré comme ayant une homogénéité satisfaisante si et seulement si **Ss/S < 0,3**.

avec :

$$S_s = \sqrt{\left[S_x^2 - \left(\frac{S_r^2}{2} \right) \right]} \quad \text{Équation 2}$$

S_s : écart-type inter-échantillon (cf. équation 2)

S : étant l’écart-type caractéristique de la population des participants calculé après élimination des valeurs aberrantes.

La première condition sur le test F n’étant pas vérifiée pour tous les matériaux d’essais, nous avons calculé de façon systématique les ratios S_s/S obtenus pour l’ensemble des substances.

1.3.2 Stabilité des matériaux d’essais

Le coordonnateur de l’essai interlaboratoires, avec l’appui des experts techniques, 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’essais, 1 échantillon est prélevé aléatoirement pour chaque matériau d’essais, 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.

1.4 EXPLOITATION STATISTIQUE DES RESULTATS

L’INERIS a choisi de déterminer les valeurs de référence des matériaux d’essais (moyenne et écart-type pour chaque substance testée) à partir des résultats obtenus par l’ensemble des laboratoires participant à l’essai, en s’appuyant sur la norme NF ISO 5725-2³.

Les tests de Cochran et de Grubbs présentés ci-dessous sont appliqués à l’ensemble des résultats afin d’écarter lors de l’établissement des valeurs de référence, les résultats des participants qui sont significativement différents de ceux de l’ensemble de la population.

Les Z-scores sont aussi calculés afin d’évaluer la qualité des résultats obtenus par chacun des laboratoires pour chaque substance.

1.4.1 Test de Cochran – Variabilité intra-laboratoire

Le test de Cochran consiste à comparer 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 de variabilité aberrante du calcul de l’écart-type de référence.

³ 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.

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. A la fin du test, l'écart-type **S** caractéristique de la population ainsi obtenu est considéré comme valeur de référence pour la substance étudiée.

1.4.2 Test de Grubbs - Variabilité interlaboratoires

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 de référence.

Le test de Grubbs est réalisé de manière itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ou douteuse ne soit plus détectée. A chaque itération, la population est réduite d'un individu. A la fin du test, la moyenne **X** caractéristique de la population ainsi obtenue est considérée comme la valeur de référence pour la substance étudiée.

1.4.3 Critère d'évaluation des résultats des laboratoires : Z-score

Le critère d'évaluation « Z-score » permettant d'évaluer la qualité des résultats obtenus par chaque laboratoire et pour chaque substance testée est ensuite calculé.

Le Z-score est défini au niveau international comme la mesure standardisée du biais des laboratoires participant aux essais (Cf. "Proficiency testing in analytical chemistry" ²).

C'est ce critère d'évaluation qui a été retenu pour l'exploitation des résultats de l'essai interlaboratoires.

Le Z-score du laboratoire *i* est obtenu par application de la formule :

$$Z_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}}{S}$$

avec :

\bar{X} et **S** : moyenne et écart-type de référence déterminés pour le matériau d'essai

\bar{X}_i : moyenne obtenue par le laboratoire *i*.

Le Z-score permet d'alerter rapidement les participants face à une source d'erreur jusqu'alors non suspectée dans leur système analytique. Les critères d'interprétation du Z-score communément acceptés sont les suivants :

$|Z_i| < 2$: **score satisfaisant** (les résultats d'analyse sont corrects).

$2 \leq |Z_i| < 3$: **score discutable nécessitant une surveillance** ou une action préventive (les résultats d'analyse sont sujets à caution).

$|Z_i| \geq 3$: **score insatisfaisant nécessitant une action corrective** (les résultats d'analyse ne sont pas acceptables).

2. RESULTATS DE L'ESSAI D'INTERCOMPARAISON

2.1 CHOIX DES HAP

Les HAP font partie des composés dont la surveillance dans l'air ambiant est préconisée par la directive cadre 96/62/CE du 27 septembre 1996 dans son annexe I.

La quatrième directive fille concernant les HAP et certains métaux est en cours de finalisation et rendra la mesure du B(a)P obligatoire dans tous les pays membres. En complément du B(a)P d'autres HAP devront aussi être mesurés mais sur un nombre restreint de sites et avec une périodicité moindre. Il s'agit du B(a)A, du B(b)F, du B(j)F, du B(k)F, de l'IP et du DB(ah)A.

Depuis 2 ans, 12 HAP ont été mesurés par les 9 AASQA participant au programme pilote national de surveillance des HAP

Dans cet essai d'intercomparaison nous avons retenu d'une part les HAP du programme pilote afin de comparer les résultats à ceux obtenus en 2001 et d'autre part rajouter le B(j)F composé préconisé par la directive fille mais qui n'était pas mesuré dans le programme pilote.

Dans chaque matériau d'essai envoyé les HAP suivants devaient être analysés.

Tableau 1 : Liste des HAP à analyser

phénanthrène	benzo(b)fluoranthène*
anthracène	benzo(k)fluoranthène*
fluoranthène	benzo(a)pyrène*
pyrène	dibenzo(a,h)anthracène*
benzo(a)anthracène*	benzo(g,h,i)pérylène
chrysène	indéno(1,2,3-cd)pyrène*
benzo(j)fluoranthène*	

* : Composés préconisés par la future directive fille

2.2 PREPARATION DES MATERIAUX D'ESSAIS

Les matériaux d'essai ont été préparés le 31 octobre 2003, et expédiés le 3 novembre par transport express dans une enceinte réfrigérée. Trois types de matériaux d'essai étaient concernés :

- deux matériaux d'essai référencés ET1 et ET2 conditionnés dans deux flacons ambrés de 2ml. Ce sont deux solutions reconstituées de concentration connue. Ces deux matériaux d'essais sont identiques (même mode de préparation) mais de concentration différente (ET1 : gamme basse, ET2 : gamme haute) et sont constitués de l'ensemble des HAP listés dans le tableau 1, dissous dans les solvants choisis par les laboratoires : acétonitrile ou dichlorométhane.
- un matériau d'essai référencé EX, conditionné dans un flacon en verre ambré de 4ml. C'est un matériau d'essais préparé à partir de l'extrait d'un prélèvement réel sur filtre en fibre de quartz. L'extrait est dissous dans du dichlorométhane.

- un matériau d'essai référencé MAT, conditionné dans un flacon en verre ambré de 4ml. C'est un matériau d'essai solide, préparé à partir de particules de référence. 200 mg ont été envoyés par laboratoire.

Les mesures des HAP devaient être effectuées de la façon suivante :

- dosage sur les flacons référencés ET1 et ET2 des HAP choisis sans autre traitement
- dosage sur le flacons référencé EX des HAP choisis après changement du solvant si nécessaire
- dosage sur le flacon référencé MAT des HAP choisis après extraction, concentration et purification si nécessaire

2.2.1 Concentrations ambiantes équivalentes

Les concentrations ambiantes des HAP dans chaque matériau d'essai ont été calculées sur la base d'un prélèvement de 24 heures (durée préconisée par la future directive fille), effectué avec un DA-80 munis d'une tête PM10 (appareil grand volume préconisé et utilisé dans le programme pilote) et avec un Partisol muni également d'une tête PM10 (appareil bas volume communément utilisé par les AASQA pour le métaux). Ce dernier appareil a été choisi compte tenu des nombreuses demandes des AASQA pour son utilisation pour le prélèvement des HAP.

Les volumes d'air ainsi prélevés sont, 720 m³ pour le DA-80 et 24 m³ pour le Partisol.

Dans le tableau suivant sont présentées les concentrations ambiantes calculées pour chaque appareil de prélèvement et pour chaque matériaux d'essai, pour le PHE (composé le plus léger) et pour le B(a)P (composé qui sera réglementé dans la prochaine directive fille).

Tableau 2 : Concentrations ambiantes du PHE et du B(a)P dans chaque matériau d'essai

Matériau d'essai	HAP	Concentration théorique	DA-80 (ng/m ³)	Partisol (ng/m ³)
ET 1	PHE	10 ng/ml	0.01	0.42
	B(a)P	15 ng/ml	0.02	0.62
ET 2	PHE	200 ng/ml	0.27	8.33
	B(a)P	260 ng/ml	0.37	10.83
EX	PHE	11 ng/ml	0.015	0.46
	B(a)P	33 ng/ml	0.046	1.37
MAT	PHE	17 ng/mg	1.18	35.41
	B(a)P	0.0522 ng/mg	0.004	0.1

On observe que les concentrations ambiantes calculées à partir du DA-80 sont très faibles aussi bien pour le B(a)P que pour le PHE, mais par contre, celles calculées avec le Partisol représentent bien les concentrations ambiantes du B(a)P, en vert sur le tableau, (voir rapport programme pilote HAP du LCSQA de décembre 2003) et couvrent toute la gamme des concentrations sur laquelle le groupe CEN 21 travaille pour l'élaboration d'une norme de prélèvement et analyse pour le B(a)P, à savoir : 0.1 – 10 ng/m³.

En revanche, les concentrations pour le PHE sont faibles, à l'exception du matériau d'essai MAT, mais ceci est dû au fait que ce composé se trouve majoritairement en phase gazeuse. Son étude dans le cadre de cette intercomparaison, étant le HAP le plus légers de la liste, peut néanmoins nous donner des informations concernant les pertes éventuelles lors de la préparation des échantillons avant injection.

Nous avons donc choisi de travailler sur les concentrations calculées à partir du Partisol de façon à étudier la possibilité d'utiliser ce type d'appareil (bas débit), pour le prélèvement des HAP dans le cadre de la future directive fille.

2.3 SUIVI DE L'HOMOGENEITE ET DE LA STABILITE

Les contrôles réalisés par l'INERIS visant à caractériser l'homogénéité et la stabilité des matériaux d'essai sont explicités dans le paragraphe 1.3. La stabilité a été suivie sur une semaine.

La première condition sur le test F n'étant pas vérifiée pour toutes les substances, nous avons donc calculé de façon systématique les ratios S_s/S obtenus pour l'ensemble des substances. Lorsque l'on ne peut calculer S_s/S (cas dans lequel l'écart-type de répétabilité S_r est supérieur à l'écart-type global S_x), on compare alors S_x à S .

Tableau 3 : Résultats des tests d'homogénéité sur chaque matériau d'essai

Composés	ET 1 Valeur S_s/S ou S_x/S	ET 2 Valeur S_s/S ou S_x/S	EX Valeur S_s/S ou S_x/S	MAT Valeur S_s/S ou S_x/S
phenanthrène	F test : OK $S_x/S = 0.1$	F test : OK $S_x/S = 0.1$	F test : OK $S_x/S = 0.1$	F test : non OK $S_s/S = 0.2$
anthracène	F test : OK $S_x/S = 0.1$	F test : non OK $S_x/S = 0.0$	F test : OK $S_x/S = 0.1$	F test : non OK $S_s/S = 0.6$
fluoranthène	F test : non OK $S_x/S = 0.1$	F test : OK $S_x/S = 0.0$	F test : OK $S_x/S = 0.1$	F test : non OK $S_s/S = 0.0$
pyrène	F test : OK $S_x/S = 0.1$	F test : OK $S_x/S = 0.0$	F test : non OK $S_x/S = 0.0$	F test : non OK $S_s/S = 0.3$
benzo(a)anthracène	F test : OK $S_x/S = 0.0$	F test : non OK $S_x/S = 0.0$	F test : OK $S_s/S = 0.2$	F test : non OK $S_s/S = 0.2$
chrysène	F test : non OK $S_x/S = 0.0$	F test : OK $S_s/S = 0.2$	F test : OK $S_s/S = 0.0$	F test : non OK $S_s/S = 0.1$
Benzo(b)fluoranthène	F test : OK $S_x/S = 0.0$	F test : non OK $S_s/S = 0.1$	F test : non OK $S_x/S = 0.0$	F test : non OK $S_s/S = 0.1$
Benzo(j)fluoranthène	F test : OK $S_s/S = 0.3$	F test : non OK $S_s/S = 2.6$	F test : OK $S_x/S = 0.1$	F test : OK $S_s/S = 0.2$
Benzo(k)fluoranthène	F test : OK $S_s/S = 0.1$	F test : non OK $S_x/S = 0.0$	F test : OK $S_x/S = 0.0$	F test : non OK $S_s/S = 0.2$
Benzo(a)pyrène	F test : OK $S_x/S = 0.1$	F test : OK $S_s/S = 0.2$	F test : OK $S_s/S = 0.0$	F test : non OK $S_s/S = 0.7$
dibenzo(a,h)anthracène	F test : OK $S_x/S = 0.02$	F test : OK $S_s/S = 0.07$	F test : non OK $S_x/S = 0.03$	F test : OK $S_s/S = 0.05$
benzo (g,h,i)pérylène	F test : OK $S_s/S = 0.04$	F test : OK $S_s/S = 0.03$	F test : OK $S_s/S = 0.05$	F test : OK $S_s/S = 0.12$
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	F test : non OK $S_s/S = 0.13$	F test : OK $S_s/S = 0.22$	F test : non OK $S_x/S = 0.01$	F test : OK $S_s/S = 0.2$

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'essais présentent une homogénéité (dispersion d'échantillonnage) satisfaisante pour l'ensemble des substances HAP quelle que soit la matrice.**

Seules trois substances (benzo(j)fluoranthène, anthracène et benzo(a)pyrène) sont jugées hétérogènes dans les matrices étalon 2 (ET 2) pour le B(j)F et dans le matériau d'essai solide (MAT) pour les deux autres.

Dans le cas du B(j)F, s'agissant d'un composé nouvellement introduit dans la liste des HAP à mesurer, la non homogénéité de ce composé seulement dans l'ET 2, peut être due à une difficulté rencontrée lors de la préparation de cet étalon.

Pour les autres deux HAP, l'hétérogénéité observée peut s'expliquer par les faibles concentrations pour ces deux composés dans le cas du matériau solide. Cependant, l'hétérogénéité observée pour ces deux substances reste suffisamment réduite devant la source principale de variation qu'est l'erreur de mesure interlaboratoires.

L'évolution de ces substances au cours du temps est la suivante :

- pour les solutions étalon de concentrations connues en HAP : variation comprise au maximum entre +0.2 et +5% pour ET 1 et entre +2 et +9% pour ET 2
- pour l'extrait (EX): variation comprise entre -8 % et +8%
- pour le matériau d'essai solide (MAT) : variation comprise au maximum entre -6% et +10%, sauf pour le B(ghi)P : +34%

Les variations observées sont dues essentiellement à l'incertitude de la méthode analytique. On observe seulement pour le B(ghi)P dans le matériau d'essai solide (MAT) une variation importante de l'ordre de 34%.

Compte tenu des résultats obtenus les solutions ainsi que le matériau d'essai sont jugés stables sur la semaine.

Pour cette campagne d'inter comparaison, tous les laboratoires ont reçu les matériaux d'essai le 4 novembre 2003, et l'extraction du matériau de référence solide a été effectuée très rapidement. Rappelons que pour l'analyse des HAP dans l'air ambiant les normes en vigueur (EPA TO-13 et ISO 12884) recommandent une extraction des échantillons dans les 24 heures ou dans la semaine après avoir reçu les échantillons à condition de les stocker à < 4 °C et à l'abri de la lumière.

2.4 RESULTATS OBTENUS

2.4.1 Moyennes et écart-types de reproductibilité sur l'ensemble de la population

Les tableaux 4 à 10, présentent les valeurs moyennes et les écart-types obtenus pour l'ensemble des résultats des laboratoires avant les traitements statistiques (cf 1.4).

Ces tableaux indiquent également le nombre de laboratoires ayant mesuré chaque composé ainsi que les valeurs de dopage lorsque celles-ci sont connues (solution reconstituée de concentration connue et matériau d'essai).

Le nombre de décimales demandé aux participants pour rapporter les données HAP est de 1.

Dans les tableaux ci-dessous, les moyennes et écart-types obtenus pour l'ensemble des résultats des laboratoires sont fournis avec un chiffre significatif.

Tableau 4 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour l'étalon 1 (ET 1)

Composés	Valeur de dopage visée en ng/ml	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	Nombre de labos avec mesures
Phénanthrène	10	9,5	2,9	12
Anthracène	10	9,3	2,9	12
Fluoranthène	20	18,9	4,9	12
Pyrène	10	9,6	2,8	12
Benzo(a)Anthracène	10	10,5	2,0	12
Chrysène	10	10,6	1,5	11
Benzo(b)Fluoranthène	15	16,1	4,9	11
Benzo(j)Fluoranthène	20	18,9	0,6	2
Benzo(k)Fluoranthène	10	10,5	2,3	12
Benzo(a)Pyrène	15	15,0	3,8	12
Dibenzo(a,h)Anthracène	10	10,2	2,5	12
Benzo(g,h,i)Pérylène	20	19,1	5,3	12
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	20	19,3	5,4	12

Tableau 5 : Valeurs de dopage et résultats bruts obtenus pour l'étalon 2 (ET 2)

Composés	Valeur de dopage visée en ng/ml	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	Nombre de labos avec mesures
Phénanthrène	200	253,2	246,9	12
Anthracène	200	244,2	230,0	12
Fluoranthène	240	311,8	299,1	12
Pyrène	200	277,4	307,0	12
Benzo(a)Anthracène	200	288,0	253,0	12
Chrysène	200	283,2	277,5	11
Benzo(b)Fluoranthène	220	323,1	306,7	11
Benzo(j)Fluoranthène	100	100,4	1,9	2
Benzo(k)Fluoranthène	200	280,7	241,9	12
Benzo(a)Pyrène	260	350,6	302,7	12
Dibenzo(a,h)Anthracène	200	260,9	239,4	12
Benzo(g,h,i)Pérylène	240	320,2	293,0	12
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	300	398,5	364,0	12

Tableau 6 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai extrait (EX)

Composés	Moyenne Population en ng/ml	Ecart-type Population en ng/ml	Nombre de labos avec mesures
Phénanthrène	15,2	13,6	12
Anthracène	2,9	2,2	10
Fluoranthène	38,8	27,1	12
Pyrène	32,6	7,8	12
Benzo(a)Anthracène	44,5	26,2	12
Chrysène	53,6	15,5	11
Benzo(b)Fluoranthène	60,1	23,8	11
Benzo(j)Fluoranthène	13,5	16,0	2
Benzo(k)Fluoranthène	26,0	9,2	12
Benzo(a)Pyrène	32,5	10,9	12
Dibenzo(a,h)Anthracène	13,2	26,9	12
Benzo(g,h,i)Pérylène	41,8	13,0	12
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	38,9	17,7	12

Tableau 7 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai solide (MAT 1)

Composés	Valeur de référence en µg/kg	Moyenne Population en µg/Kg	Ecart-type Population en µg/Kg	Nombre de labos avec mesures
Phénanthrène	17000 +/- 2800	12143,9	5448,4	12
Anthracène	38 +/- 8	1230,3	3535,6	11
Fluoranthène	26600 +/- 5100	22049,5	7966,7	12
Pyrène	900 +/- 240	857,5	332,2	12
Benzo(a)Anthracène	317 +/- 66	1482,8	3020,1	11
Chrysène	4560 +/- 160	3656,5	2110,4	11
Benzo(b)Fluoranthène	11500 +/- 3600	7057,3	4221,5	11
Benzo(j)Fluoranthène	820 +/- 110	455,2	489,5	2
Benzo(k)Fluoranthène	378 +/- 76	912,4	1792,1	11
Benzo(a)Pyrène	52,2 +/- 5,3	198,0	329,7	11
Dibenzo(a,h)Anthracène	520 +/- 80	293,1	351,6	12
Benzo(g,h,i)Pérylène	498 +/- 44	316,0	353,8	11
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	1400 +/- 200	521,0	407,3	11

Tableau 8 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai solide (MAT 2)

Composés	Valeur de référence en µg/kg	Moyenne Population en µg/Kg	Ecart-type Population en µg/Kg	Nombre de labos avec mesures
Phénanthrène	17000 +/- 2800	14261,7	5042,0	12
Anthracène	38 +/- 8	1183,1	3372,8	11
Fluoranthène	26600 +/- 5100	22027,4	6155,2	12
Pyrène	900 +/- 240	931,3	459,3	12
Benzo(a)Anthracène	317 +/- 66	1400,5	2881,9	11
Chrysène	4560 +/- 160	3422,3	1737,0	11
Benzo(b)Fluoranthène	11500 +/- 3600	7079,3	4188,1	11
Benzo(j)Fluoranthène	820 +/- 110	409,6	465,6	2
Benzo(k)Fluoranthène	378 +/- 76	453,7	411,9	11
Benzo(a)Pyrène	52,2 +/- 5,3	150,9	192,1	11
Dibenzo(a,h)Anthracène	520 +/- 80	375,0	556,9	12
Benzo(g,h,i)Pérylène	498 +/- 44	297,6	297,0	11
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	1400 +/- 200	463,5	342,1	11

Tableau 9 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai solide (MAT 3)

Composés	Valeur de référence en µg/kg	Moyenne Population en µg/Kg	Ecart-type Population en µg/Kg	Nombre de labos avec mesures
Phénanthrène	17000 +/- 2800	13333,6	5978,5	12
Anthracène	38 +/- 8	1225,7	3443,0	11
Fluoranthène	26600 +/- 5100	22101,7	7807,5	12
Pyrène	900 +/- 240	898,4	340,8	12
Benzo(a)Anthracène	317 +/- 66	1635,1	3356,3	11
Chrysène	4560 +/- 160	3802,3	2247,1	11
Benzo(b)Fluoranthène	11500 +/- 3600	7474,8	4372,4	11
Benzo(j)Fluoranthène	820 +/- 110	460,6	530,2	2
Benzo(k)Fluoranthène	378 +/- 76	535,9	503,3	11
Benzo(a)Pyrène	52,2 +/- 5,3	165,5	206,8	11
Dibenzo(a,h)Anthracène	520 +/- 80	321,7	401,1	12
Benzo(g,h,i)Pérylène	498 +/- 44	331,6	355,7	11
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	1400 +/- 200	493,1	351,2	11

Tableau 10 : Résultats bruts obtenus pour le matériau d'essai solide (MAT 4)

Composés	Valeur de référence en µg/kg	Moyenne Population en µg/Kg	Ecart-type Population en µg/Kg	Nombre de labos avec mesures
Phénanthrène	17000 +/- 2800	13456,8	6311,5	12
Anthracène	38 +/- 8	1207,9	3475,8	11
Fluoranthène	26600 +/- 5100	22451,4	8221,7	12
Pyrène	900 +/- 240	934,6	351,9	12
Benzo(a)Anthracène	317 +/- 66	1619,4	3347,8	11
Chrysène	4560 +/- 160	3822,1	2400,3	11
Benzo(b)Fluoranthène	11500 +/- 3600	7695,5	4542,3	11
Benzo(j)Fluoranthène	820 +/- 110	414,5	442,6	2
Benzo(k)Fluoranthène	378 +/- 76	519,4	495,1	11
Benzo(a)Pyrène	52,2 +/- 5,3	138,9	210,0	11
Dibenzo(a,h)Anthracène	520 +/- 80	329,8	418,6	12
Benzo(g,h,i)Pérylène	498 +/- 44	328,9	374,6	11
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	1400 +/- 200	494,8	343,8	11

2.4.2 Moyennes et écart-types de référence

Les tableaux 11 à 17, présentent les **valeurs de référence** calculées, pour chaque substance et chaque matrice étudiée, après traitement statistique des données brutes des laboratoires (cf 1.4).

Les valeurs de référence, exprimées avec un chiffre significatif, regroupent la moyenne (**X**), l'écart-type (**S**), le coefficient de variation de la reproductibilité (CV_R) ainsi que le nombre de résultats de laboratoires restant après élimination des valeurs aberrantes. Le CV_R est obtenu comme étant le rapport **S** et **X**, le tout en pourcentage.

Tableau 11 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour l'étalon 1 (Et 1)

Composés	Valeur de dopage visée en ng/ml	X de référence en ng/ml	S de référence en ng/ml	CVR	Nombre de labos hors aberrants
Phénanthrène	10	10,1	1,3	12,9%	9
Anthracène	10	10,1	1,4	13,6%	9
Fluoranthène	20	20,2	2,6	12,9%	9
Pyrène	10	10,4	1,5	14,3%	9
Benzo(a)Anthracène	10	9,9	1,6	15,8%	10
Chrysène	10	10,3	1,4	13,3%	9
Benzo(b)Fluoranthène	15	15,7	5,0	31,6%	10
Benzo(j)Fluoranthène	20	18,9	0,6	3,4%	2
Benzo(k)Fluoranthène	10	10,7	1,0	9,8%	10
Benzo(a)Pyrène	15	15,4	1,4	9,3%	10
Dibenzo(a,h)Anthracène	10	10,2	1,6	15,4%	10
Benzo(g,h,i)Pérylène	20	19,9	2,7	13,3%	10
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	20	19,9	1,9	9,7%	10

Tableau 12 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour l'étalon 2 (ET 2)

Composés	Valeur de dopage visée en ng/ml	X de référence en ng/ml	S de référence en ng/ml	CVR	Nombre de labos hors aberrants
Phénanthrène	200	197,2	14,3	7,2%	9
Anthracène	200	196,0	20,1	10,2%	9
Fluoranthène	240	228,9	41,0	17,9%	8
Pyrène	200	191,2	34,6	18,1%	9
Benzo(a)Anthracène	200	196,6	18,1	9,2%	10
Chrysène	200	203,7	8,3	4,1%	9
Benzo(b)Fluoranthène	220	224,2	10,6	4,7%	8
Benzo(j)Fluoranthène	100	100,4	1,9	1,9%	2
Benzo(k)Fluoranthène	200	204,6	18,1	8,8%	10
Benzo(a)Pyrène	260	266,9	22,0	8,2%	10
Dibenzo(a,h)Anthracène	200	197,1	17,8	9,1%	9
Benzo(g,h,i)Pérylène	240	235,8	21,5	9,1%	11
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	300	297,1	23,7	8,0%	10

Tableau 13 : Valeurs statistiques après tests d'écart sur le matériau d'essai extrait (EX)

Composés	X de référence en ng/ml	S de référence en ng/ml	CVR	Nombre de labos hors aberrants
Phénanthrène	11,0	7,1	64,2%	8
Anthracène	2,2	1,1	51,0%	6
Fluoranthène	31,5	10,0	31,7%	11
Pyrène	31,9	6,0	18,7%	8
Benzo(a)Anthracène	37,7	9,1	24,1%	8
Chrysène	53,6	15,5	29,0%	11
Benzo(b)Fluoranthène	52,7	10,6	20,1%	8
Benzo(j)Fluoranthène	13,5	16,0	118,4%	2
Benzo(k)Fluoranthène	25,0	7,6	30,5%	10
Benzo(a)Pyrène	32,9	11,3	34,4%	11
Dibenzo(a,h)Anthracène	4,5	1,2	27,1%	6
Benzo(g,h,i)Pérylène	41,8	13,0	31,1%	12
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	39,3	18,6	47,2%	11

Tableau 14 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai solide (MAT 1)

Composés	Valeur de référence en µg/kg	X de référence en µg/Kg	S de référence en µg/Kg	CVR	Nombre de labos hors aberrants
Phénanthrène	17000 +/- 2800	11089,7	5927,9	53,5%	9
Anthracène	38 +/- 8	165,1	175,3	106,2%	6
Fluoranthène	26600 +/- 5100	20577,4	7880,3	38,3%	10
Pyrène	900 +/- 240	857,5	332,2	38,7%	12
Benzo(a)Anthracène	317 +/- 66	264,7	150,2	56,7%	8
Chrysène	4560 +/- 160	3394,9	2144,2	63,2%	9
Benzo(b)Fluoranthène	11500 +/- 3600	7057,3	4221,5	59,8%	11
Benzo(j)Fluoranthène	820 +/- 110	455,2	489,5	107,5%	2
Benzo(k)Fluoranthène	378 +/- 76	403,5	211,2	52,3%	9
Benzo(a)Pyrène	52,2 +/- 5,3	49,3	34,1	69,2%	5
Dibenzo(a,h)Anthracène	520 +/- 80	391,8	431,4	110,1%	7
Benzo(g,h,i)Pérylène	498 +/- 44	220,2	135,2	61,4%	7
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	1400 +/- 200	484,8	347,9	71,8%	9

Tableau 15 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai solide (MAT 2)

Composés	Valeur de référence en µg/kg	X de référence en µg/Kg	S de référence en µg/Kg	CVR	Nombre de labos hors aberrants
Phénanthrène	17000 +/- 2800	14708,5	1763,2	12,0%	9
Anthracène	38 +/- 8	167,9	153,8	91,6%	6
Fluoranthène	26600 +/- 5100	24118,8	2790,7	11,6%	7
Pyrène	900 +/- 240	931,3	459,3	49,3%	12
Benzo(a)Anthracène	317 +/- 66	272,0	126,6	46,5%	7
Chrysène	4560 +/- 160	3756,7	1493,5	39,8%	9
Benzo(b)Fluoranthène	11500 +/- 3600	8133,0	1920,7	23,6%	6
Benzo(j)Fluoranthène	820 +/- 110	738,8	-	-	1
Benzo(k)Fluoranthène	378 +/- 76	366,3	181,0	49,4%	9
Benzo(a)Pyrène	52,2 +/- 5,3	99,0	109,1	110,1%	5
Dibenzo(a,h)Anthracène	520 +/- 80	327,6	457,1	139,5%	6
Benzo(g,h,i)Pérylène	498 +/- 44	222,3	142,2	64,0%	7
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	1400 +/- 200	450,4	323,7	71,9%	9

Tableau 16 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai solide (MAT 3)

Composés	Valeur de référence en µg/kg	X de référence en µg/Kg	S de référence en µg/Kg	CVR	Nombre de labos hors aberrants
Phénanthrène	17000 +/- 2800	15903,0	2569,0	16,2%	9
Anthracène	38 +/- 8	206,9	214,2	103,5%	6
Fluoranthène	26600 +/- 5100	20556,5	9051,0	44,0%	8
Pyrène	900 +/- 240	898,4	340,8	37,9%	12
Benzo(a)Anthracène	317 +/- 66	708,6	814,5	114,9%	9
Chrysène	4560 +/- 160	4608,7	1684,0	36,5%	8
Benzo(b)Fluoranthène	11500 +/- 3600	6516,8	5153,8	79,1%	7
Benzo(j)Fluoranthène	820 +/- 110	835,5	-	-	1
Benzo(k)Fluoranthène	378 +/- 76	478,3	177,4	37,1%	8
Benzo(a)Pyrène	52,2 +/- 5,3	51,9	53,3	102,5%	6
Dibenzo(a,h)Anthracène	520 +/- 80	446,4	487,5	109,2%	7
Benzo(g,h,i)Pérylène	498 +/- 44	245,5	147,9	60,3%	7
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	1400 +/- 200	523,9	333,9	63,7%	7

Tableau 17 : Valeurs statistiques après tests d'écart pour le matériau d'essai solide (MAT 4)

Composés	Valeur de référence en µg/kg	X de référence en µg/Kg	S de référence en µg/Kg	CVR	Nombre de labos hors aberrants
Phénanthrène	17000 +/- 2800	13652,1	4189,4	30,7%	9
Anthracène	38 +/- 8	61,2	38,9	63,5%	4
Fluoranthène	26600 +/- 5100	22442,7	6902,4	30,8%	8
Pyrène	900 +/- 240	934,6	351,9	37,7%	12
Benzo(a)Anthracène	317 +/- 66	250,1	104,3	41,7%	7
Chrysène	4560 +/- 160	4215,9	2296,5	54,5%	9
Benzo(b)Fluoranthène	11500 +/- 3600	7782,8	4778,3	61,4%	10
Benzo(j)Fluoranthène	820 +/- 110	414,5	442,6	106,8%	2
Benzo(k)Fluoranthène	378 +/- 76	414,0	211,4	51,1%	9
Benzo(a)Pyrène	52,2 +/- 5,3	46,8	48,0	102,6%	5
Dibenzo(a,h)Anthracène	520 +/- 80	454,7	561,0	123,4%	6
Benzo(g,h,i)Pérylène	498 +/- 44	231,7	145,4	62,8%	7
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	1400 +/- 200	587,8	306,5	52,1%	9

2.4.3 Evaluation des résultats des laboratoires : Z-scores

Le tableau 18 présente les règles de marquage utilisées dans les tableaux 19 à 25.

Les tableaux 19 à 25, présentent les valeurs de Z-scores par composé, par type de matrice étudiée et par participant.

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).

Tableau 18 : Règles de marquage des tableaux de Z-score

Légende sur le marquage	
0,12	Laboratoire exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0,12	Laboratoire exclu pour forte dispersion (Test de Cochran)
0,12	Laboratoire exclu pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)
2,5	Laboratoire isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
2,5	Laboratoire isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)
Non analysé	Laboratoire n'ayant pas rendu de résultats

Note : les Laboratoires exclus par le Test de Cochran ne subissent pas le Test de Grubbs.
Les laboratoires isolés sont pris en compte lors du rendu des valeurs de référence

N° Labo	PHE	ANT	FL	PY	B(a)A	CHR	B(b)F	B(j)F	B(k)F	B(a)P	DB(ah)A	B(ghi)P	IP
1	0,58	0,01	0,36	-0,07	0,51	1,04	0,04	Non analysé	-0,12	0,50	0,22	-0,82	0,10
2	0,81	-1,26	-0,88	-2,45	2,50	Non analysé	-2,15	Non analysé	-5,43	-7,27	-3,32	-5,62	-7,72
3	-0,40	-1,94	-1,72	-1,74	-1,24	-1,29	Non analysé	Non analysé	-1,26	-1,76	-1,59	-1,50	-2,12
4	0,91	0,68	0,77	-0,22	0,53	0,90	-0,02	Non analysé	0,31	0,39	0,22	0,40	0,30
5	0,12	0,34	0,28	0,82	0,40	0,46	0,00	Non analysé	-0,31	0,51	0,41	0,75	0,40
6	0,83	0,72	0,51	0,67	0,62	0,20	0,05	-0,71	0,55	0,88	0,03	-0,19	0,29
7	0,75	0,57	1,22	0,70	1,12	1,12	0,45	Non analysé	1,07	0,93	2,17	1,69	1,70
8	6,99	6,62	5,70	5,18	-1,61	-1,54	-0,38	Non analysé	-1,48	-1,01	-1,02	-0,83	0,03
9	-1,92	0,38	-1,17	0,96	0,85	0,66	0,09	Non analysé	0,00	0,57	0,30	1,23	0,31
10	-1,19	-1,31	-0,65	-1,25	-1,35	-0,75	2,00	Non analysé	1,81	-1,43	-0,59	-0,46	-1,08
11	1,06	1,18	1,13	1,30	2,11	2,04	1,00	Non analysé	3,62	4,14	2,82	1,99	4,53
14	0,16	0,05	0,05	-0,21	0,17	-0,13	-0,09	0,71	-0,55	0,43	-0,16	-0,25	0,06

Tableau 19 : Z - scores pour l'étalon 1 (ET 1)

N° Labo	PHE	ANT	FL	PY	B(a)A	CHR	B(b)F	B(j)F	B(k)F	B(a)P	DB(ah)A	B(ghi)P	IP
1	0,61	0,79	0,46	0,38	0,42	-0,34	0,30	Non analysé	-0,02	-0,39	0,51	0,21	0,45
2	-3,58	-4,32	-0,90	-1,00	12,78	Non analysé	-0,67	Non analysé	4,11	-1,72	-3,75	-1,94	-1,63
3	-1,24	-2,13	-0,89	-1,16	-2,16	-4,79	Non analysé	Non analysé	-1,66	-2,03	-2,03	-1,75	-2,07
4	-0,33	-0,01	0,19	-0,14	-0,19	-1,37	-1,07	Non analysé	0,05	-0,61	-0,08	-0,05	-0,31
5	-0,46	0,70	0,55	0,71	0,11	-0,09	-0,63	Non analysé	-0,94	1,12	0,86	0,59	-0,40
6	0,90	0,80	0,54	0,57	0,68	0,40	0,63	-0,71	0,52	0,53	0,46	0,20	0,68
7	58,26	38,23	25,00	30,55	47,76	109,73	96,11	Non analysé	46,43	47,42	45,96	47,12	52,84
8	-7,59	-5,09	-2,16	-2,09	0,10	0,11	0,19	Non analysé	0,15	0,30	0,45	0,59	1,23
9	-1,74	-0,65	-0,06	0,36	0,08	-1,31	-1,59	Non analysé	-1,11	-1,03	-1,33	-0,10	-0,96
10	0,46	0,15	0,48	0,25	-1,11	-0,23	7,02	Non analysé	1,74	0,35	0,72	1,25	1,07
11	1,14	-0,60	0,55	0,98	1,37	1,62	1,20	Non analysé	0,68	0,84	0,44	0,89	-0,15
14	0,66	0,95	0,48	0,51	0,71	1,20	0,98	0,71	0,59	0,91	0,73	0,11	0,46

Tableau 20 : Z - scores pour scores pour l'étalon 2 (ET 2)

N° Labo	PHE	ANT	FL	PY	B(a)A	CHR	B(b)F	B(j)F	B(k)F	B(a)P	DB(ah)A	B(ghi)P	IP
1	-1,39	5,39	-1,04	0,87	0,09	-1,25	0,24	Non analysé	-0,08	-0,27	-1,02	-0,40	-0,62
2	1,26	2,55	-0,90	-1,11	9,51	Non analysé	1,82	Non analysé	2,54	0,22	0,44	-1,18	-0,22
3	-0,19	-0,72	-0,90	-1,39	-0,85	-0,86	Non analysé	Non analysé	-0,62	-0,92	-1,00	-0,76	-0,71
4	-0,57	-0,88	-0,04	-0,21	-0,20	-0,04	-0,17	Non analysé	-0,26	-0,23	-0,28	-0,23	-0,28
5	-0,67	-0,83	0,48	-0,89	-1,23	-1,00	-1,87	Non analysé	-1,20	-0,75	2,75	-0,16	-0,59
6	0,56	0,02	0,28	0,27	0,09	0,27	0,34	-0,71	-0,28	-0,16	-1,88	0,53	-0,24
7	1,93	Non analysé	2,39	1,01	1,26	1,21	0,26	Non analysé	1,46	1,76	76,31	0,94	1,77
8	-0,11	-1,06	-0,79	-0,54	-0,76	-0,52	-0,68	Non analysé	-0,73	-0,47	-2,05	-0,89	-0,49
9	6,00	Non analysé	8,81	-0,52	-0,62	-0,02	-0,77	Non analysé	-0,87	-0,41	0,41	-0,65	-0,44
10	0,45	1,06	0,77	1,31	1,60	2,20	6,73	Non analysé	2,06	1,99	10,24	2,52	2,18
11	-0,02	1,37	0,00	3,26	-0,35	0,15	1,64	Non analysé	-0,01	-1,03	0,28	0,08	-0,55
14	-0,07	0,00	-0,25	-0,65	0,43	-0,13	0,26	0,71	-0,34	-0,15	1,62	0,22	-0,02

Tableau 21 : Z - scores pour le matériau d'essai extrait (EX)

N° Labo	PHE	ANT	FL	PY	B(a)A	CHR	B(b)F	B(j)F	B(k)F	B(a)P	DB(ah)A	B(ghi)P	IP
1	-1,85	66,85	-0,81	-1,24	14,23	-1,55	-1,33	Non analysé	-1,61	-1,17	-0,89	-1,43	-1,32
2	0,89	-0,37	1,39	0,03	67,04	Non analysé	0,51	Non analysé	27,82	32,23	-0,68	-0,89	2,18
3	0,22	-0,37	-0,06	0,11	0,01	0,01	Non analysé	Non analysé	-0,20	-0,40	-0,82	0,01	-0,07
4	0,66	-0,56	0,81	-0,06	0,27	0,77	0,91	Non analysé	0,72	0,24	-0,64	-0,26	-0,56
5	-0,41	-0,65	0,13	1,18	-0,46	0,26	-0,14	Non analysé	-0,72	-0,20	1,73	1,14	-0,24
6	0,66	-0,32	0,45	1,28	0,80	1,36	0,94	-0,71	1,25	1,75	-0,66	8,06	1,05
7	-1,29	Non analysé	-2,08	-1,07	Non analysé	-1,38	-1,48	Non analysé	Non analysé	Non analysé	0,96	Non analysé	Non analysé
8	0,85	0,20	1,01	0,55	7,95	1,29	0,95	Non analysé	0,59	4,42	0,02	1,33	0,96
9	0,39	1,67	0,85	-0,77	-0,56	-0,02	-0,33	Non analysé	-0,88	1,54	-0,59	-0,95	-0,78
10	0,19	0,48	-0,91	-1,70	-1,06	-0,60	-1,41	Non analysé	-1,32	2,22	-0,62	-0,70	-1,03
11	0,65	-0,86	0,39	1,00	-0,94	0,21	0,49	Non analysé	-0,38	-1,15	-0,73	0,21	-0,71
14	1,16	0,77	1,07	0,70	1,94	0,98	0,89	0,71	1,22	8,50	0,16	1,28	1,66

Tableau 22 : Z - scores pour le matériau d'essai solide (MAT 1)

N° Labo	PHE	ANT	FL	PY	B(a)A	CHR	B(b)F	B(j)F	B(k)F	B(a)P	DB(ah)A	B(ghi)P	IP
1	-8,29	72,69	-3,80	-1,11	16,21	-2,47	-3,52	Non analysé	-1,70	-0,82	-0,70	-1,38	-1,31
2	2,93	-0,44	0,97	-0,55	75,71	Non analysé	1,40	Non analysé	6,67	5,29	-0,50	-0,86	1,46
3	-0,60	-0,21	-0,99	0,08	0,21	-0,07	Non analysé	Non analysé	0,20	-0,54	-0,63	0,09	0,11
4	0,01	-0,59	-0,24	-0,25	-0,14	0,00	-0,75	Non analysé	-0,08	-0,25	-0,55	-0,80	-0,85
5	0,27	-0,28	0,32	1,13	-0,39	0,43	-0,57	Non analysé	-0,56	-0,50	1,91	1,23	0,03
6	2,32	-0,57	2,09	0,40	0,51	0,88	2,88	-	1,06	-0,17	-0,54	6,16	0,71
7	0,78	Non analysé	-4,56	2,25	Non analysé	-1,68	-3,09	Non analysé	Non analysé	Non analysé	3,21	Non analysé	Non analysé
8	-0,08	0,21	-0,28	-0,22	7,33	0,90	0,56	Non analysé	0,36	0,93	0,16	1,25	0,70
9	-1,54	1,88	-0,39	-0,77	-0,91	-0,45	-1,16	Non analysé	-0,77	0,20	-0,33	-0,76	-0,57
10	-0,57	0,73	-3,70	-1,44	-1,20	-1,20	-3,70	Non analysé	-1,36	0,19	-0,45	-0,72	-1,02
11	-0,31	-0,97	-0,52	0,41	-1,12	-0,13	0,41	Non analysé	-0,20	-0,75	-0,62	0,90	-0,74
14	2,04	0,18	2,09	0,08	1,85	1,32	1,51	-	1,69	1,66	0,29	0,73	1,92

Tableau 23 : Z - scores pour le matériau d'essai solide (MAT 2)

N° Labo	PHE	ANT	FL	PY	B(a)A	CHR	B(b)F	B(j)F	B(k)F	B(a)P	DB(ah)A	B(ghi)P	IP
1	-6,16	53,16	-0,74	-1,33	2,09	-2,69	-1,00	Non analysé	-2,39	-0,82	-0,90	-1,44	-1,47
2	1,59	-0,50	1,01	-0,27	13,25	Non analysé	0,70	Non analysé	8,04	11,32	-0,71	-0,98	0,75
3	-1,10	-0,40	0,02	-0,27	-0,51	-0,63	Non analysé	Non analysé	-0,42	-0,37	-0,83	-0,16	-0,15
4	-1,23	-0,43	0,21	-0,65	-0,54	-0,18	0,57	Non analysé	0,07	0,17	-0,69	-0,56	-0,67
5	-0,85	-0,70	0,52	0,86	-0,62	-0,11	0,16	Non analysé	-1,11	-0,16	1,51	0,96	-0,13
6	0,31	-0,57	0,66	1,43	-0,35	1,26	1,09	-	1,31	0,63	-0,74	7,26	1,18
7	-4,99	Non analysé	-1,83	-0,21	Non analysé	-2,46	-1,08	Non analysé	Non analysé	Non analysé	1,25	Non analysé	Non analysé
8	0,74	-0,03	0,88	0,81	1,29	1,23	1,01	Non analysé	0,58	2,78	-0,10	1,04	0,94
9	-0,60	1,71	0,49	-0,38	-0,62	-0,53	0,16	Non analysé	-1,10	1,90	-0,45	-0,80	-0,70
10	-0,94	0,25	-0,74	-1,82	-0,73	-1,62	-1,07	Non analysé	-2,08	1,09	-0,69	-0,92	-1,24
11	0,40	-0,87	0,58	1,05	-0,71	-0,24	0,60	Non analysé	-0,69	-0,73	-0,81	0,97	-1,09
14	0,84	0,69	0,98	0,77	-0,02	0,72	0,90	-	1,36	7,64	0,10	1,03	1,56

Tableau 24 : Z - scores pour le matériau d'essai solide (MAT 3)

N° Labo	PHE	ANT	FL	PY	B(a)A	CHR	B(b)F	B(j)F	B(k)F	B(a)P	DB(ah)A	B(ghi)P	IP
1	-3,23	298,88	-1,24	-1,41	18,53	-1,80	-1,30	Non analysé	-1,62	-0,77	-0,79	-1,37	-1,79
2	2,55	1,00	1,44	-0,16	106,96	Non analysé	0,82	Non analysé	6,90	14,64	-0,63	-0,91	0,72
3	-0,85	1,26	-0,96	-0,75	-0,12	-0,62	Non analysé	Non analysé	-0,49	-0,34	-0,74	-0,34	-0,69
4	-0,02	0,73	0,01	-0,50	-0,19	-0,02	0,22	Non analysé	0,16	0,17	-0,64	-0,62	-1,08
5	0,12	-0,17	0,23	0,52	-0,59	-0,09	-0,20	Non analysé	-0,73	-0,11	1,34	1,15	-0,44
6	0,77	1,04	0,60	1,37	1,91	1,17	0,97	-0,71	1,57	1,14	-0,63	7,90	1,51
7	-2,20	Non analysé	-2,43	0,41	Non analysé	-1,57	-1,37	Non analysé	Non analysé	Non analysé	1,21	Non analysé	Non analysé
8	1,03	3,57	1,23	1,22	20,23	1,52	0,96	Non analysé	0,66	3,19	-0,10	1,16	0,75
9	0,04	13,97	0,77	0,09	-0,56	-0,25	-0,13	Non analysé	-0,64	1,74	-0,40	-0,69	-0,86
10	0,06	5,37	-1,18	-1,87	-1,30	-0,99	-1,41	Non analysé	-1,41	1,42	-0,61	-0,80	-1,54
11	0,34	-1,17	0,57	0,92	-1,10	0,12	0,46	Non analysé	-0,04	-0,52	-0,73	1,12	-0,97
14	0,82	0,09	0,97	0,15	0,66	0,64	0,78	0,71	1,13	0,56	0,03	0,75	1,06

Tableau 25 : Z - scores pour le matériau d'essai solide (MAT 4)

3. DISCUSSION SUR LE RENDU DES RESULTATS

3.1 METHODES MISES EN ŒUVRE PAR LES PARTICIPANTS

Pour la réalisation de cette campagne d'intercomparaison, il n'a pas été demandé d'appliquer une méthode de référence particulière.

Néanmoins, les normes existantes et applicables à ce jour pour la mesure des HAP dans l'air ambiant préconisent les méthodes suivantes :

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

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

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

Extraction :	soxhlet
Solvant d'extraction :	diéthyl ether-hexane ou dichlorométhane ou hexane ou toluène
Evaporation :	Kuderma-Danish ou évaporateur rotatif
Purification :	oui
Analyse :	CG/SM
Etalons :	interne

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

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

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

3.1.1 Méthodes pour les matériaux d'essai ET1, ET2 et EX

Les étalons 1 et 2 avaient été envoyés aux laboratoires participants dans le solvant souhaité, à savoir : dichlorométhane ou acétonitrile, contrairement à l'extrait qui avait été conditionné dans du dichlorométhane.

De ce fait, les matériaux ET1 et ET2 ont été injectés directement dans la chaîne analytique par tous les participants, alors que certains d'entre eux (40 %) ont dû réaliser un changement de solvant avant injection pour le matériau EX.

Deux méthodes de détection ont été utilisées :

- HPLC/fluorescence : **9 laboratoires**
- CG/SM : **3 laboratoires**

Il faut signaler qu'un laboratoire parmi les 9 à également utilisé la CG/SM (2 méthodes utilisées).

3.1.2 Méthodes pour le matériau solide (MAT)

Trois types de méthodes d'extraction ont été mises en oeuvre avec une répartition assez homogène entre tous les laboratoires :

- ASE : **4 laboratoires**
- Soxhlet : **5 laboratoires**
- Ultrasons : **3 laboratoires**

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

Une fois l'extraction effectuée tous les laboratoires à l'exception d'un seul, effectuent une évaporation presque à sec de l'extrait avant analyse. 3 participants utilisent un keeper.

Le mode d'étalonnage couramment pratiqué dans les laboratoires est l'étalonnage externe sans prise en compte du rendement d'extraction.

La répartition du mode d'étalonnage dans les laboratoires participant à cet essai est la suivante :

- étalonnage externe sans prise en compte du rendement d'extraction : **9 laboratoires**
- étalonnage externe avec prise en compte du rendement d'extraction : **1 laboratoires**
- étalonnage interne sans prise en compte du rendement d'extraction : **2 laboratoires**

3.1.3 Discussion

Du fait de la diversité des méthodes d'analyse mises en œuvre (différentes modes d'extraction, modes de détection, non prise en compte lors du dosage du rendement d'extraction dans la plupart des rendus des résultats), aucun effet méthode n'a été recherché ni mis en évidence quelle que soit la matrice analysée.

INTERPRETATION DES RESULTATS

L'interprétation des résultats est réalisée à partir des tableaux « Résultats bruts obtenus pour chaque matériau d'essai », des tableaux « Valeurs statistiques après tests d'écart sur chaque matériau d'essai » et des courbes de répartition présentées en annexe 2 à 8. Ces courbes présentent pour chaque substance la moyenne et l'écart-type des résultats de chaque participant. Chaque courbe est bornée en abscisse par les **valeurs de référence** calculées, et présentées ci-dessus dans les tableaux 11 à 17. La borne inférieure est fournie par la valeur de référence de la moyenne moins 3 fois l'écart-type de référence, tandis que la borne supérieure est obtenue par la valeur de référence de la moyenne plus 3 fois l'écart-type de référence.

L'annexe 2 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour chaque HAP dans la solution reconstituée de concentration connue ET 1.

L'annexe 3 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour chaque HAP dans la solution reconstituée de concentration connue ET 2.

L'annexe 4 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour chaque HAP dans la matrice « EX ».

L'annexe 5 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour chaque HAP dans la matrice « MAT 1 ».

L'annexe 6 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour chaque HAP dans la matrice « MAT 2 ».

L'annexe 7 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour chaque HAP dans la matrice « MAT 3 ».

L'annexe 8 représente graphiquement la dispersion des résultats des laboratoires pour chaque HAP dans la matrice « MAT 4 ».

3.2.1 Solution reconstituée de concentration connue ET 1

La presque totalité des laboratoires ont remis des résultats pour tous les HAP, à l'exception du B(j)F, pour lequel seulement 2 laboratoires ont répondu. Lorsqu'un laboratoire rend un résultats sous la forme suivante : « un chiffre représentant la limite de détection », le résultat est accepté et la valeur donnée est notée, mais il est éliminé par la suite via l'avis d'expert avant la réalisation des test statistiques, afin de ne pas biaiser le résultats final.

Les résultats bruts (tableau 4) montrent une forte dispersion des résultats (coefficient de variation de la reproductibilité interlaboratoires (CV_R) compris entre 14% et 31%). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) est assez homogène pour tous les composés: il varie entre 3 participants éliminés pour l'analyse de PHE, ANT, FL, PY et CHR et 2 participants éliminés pour les autres HAP, à l'exception du B(j)F. (tableau 11).

Les valeurs de dopage sont bien retrouvées par l'ensemble des participants non aberrants, sauf pour B(j)F.

Les coefficients de variation de reproductibilité interlaboratoires (CV_R) observés, après élimination des participants aberrants, lors de cet essai sont compris entre 3% (B(j)F) et 32% (B(b)F) (tableau 11), ce qui peut s'expliquer par la difficulté à doser ce composé à des faibles concentrations.

L'annexe 2 présente les graphiques de répartition des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque composé. La moyenne et l'écart-type S_r sont calculés à partir des 4 réplicats fournis par le laboratoire. Chaque participant est identifié sur l'axe des ordonnées par son code confidentiel.

Ces graphiques mettent en évidence une dispersion de répétabilité intralaboratoire (CV_r) très variée pour chaque participant et chaque composé. La répétabilité moyenne intralaboratoire (CV_r) de l'ensemble des participants pour les 13 HAP est de 3% (minimum 3% et maximum 6% en fonction du HAP). Cependant certains participants présentent une dispersion 2 fois, voir 3 fois plus importante que la moyenne pour au moins cinq HAP (c'est à dire qu'ils ont une **dispersion moyenne sur la répétabilité intralaboratoire (CV_r) > 6% et 9%**). Les deux laboratoires listés sont ceux présentant une dispersion > 9% pour plus de cinq HAP.

- **laboratoire 2** (CV_r compris entre 9% et 42% selon le composé)
- **laboratoire 11** (CV_r compris entre 9% et 16% selon le composé)

Il est probable que ces laboratoires auront des résultats peu répétables pour l'ensemble de cet essai. Cet exercice analytique était simple, aucune phase de pré traitement (extraction, évaporation) n'était nécessaire, bien que les concentrations des HAP étaient faibles (voir tableau 2). La difficulté des essais suivants ne fera donc qu'amplifier les problèmes de répétabilité observés dans un cas simple.

Le tableau 19 (Z-scores pour l'étalon ET 1), montre que les laboratoires 2 et 11, mais aussi les laboratoires 4 et 8 pour les HAP les plus légers se distinguent par des résultats soit trop éloignés des valeurs de référence (éliminés par l'expert INERIS) soit par des écart types importants (éliminés par Cochran) pour au moins 3 HAP. Ils représentent 30 % de la population. Ces quatre laboratoires présentent un problème dans le dosage des HAP à faibles concentrations. Par contre, pour les laboratoires 4 et 8 ce problème est constaté pour les HAP les plus légers, et ils ne font pas partie des HAP préconisés par la future directive fille.

3.2.2 Solution reconstituée de concentration connue ET 2

Comme pour l'étalon 1, la presque totalité des laboratoires ont remis des résultats pour tous les HAP, à l'exception du B(j)F, pour lequel seulement 2 laboratoires ont répondu.

Les résultats bruts (tableau 5) mettent en évidence une forte dispersion des résultats ($2\% < CV_R < 111\%$). Ceci s'explique par les résultats rendus par le laboratoire 7 qui sont pour tous les HAP de l'ordre de 5 fois supérieurs aux autres laboratoires. Ceci peut être dû à un problème de calcul ou de dilution effectué par le laboratoire lors de la transcription des données, mais rien n'a pas été signalé par le laboratoire lors de l'étape de la vérification des saisies des données. Le laboratoire 7 a été exclu des tests statistiques par l'avis d'expert.

Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) est du même ordre de grandeur que pour le matériau d'essai « ET 1 ». Il varie entre 1 participant éliminé pour le B(ghi)P et 4 participants éliminés pour l'analyse du B(b)F (tableau 12).

Les CV_R interlaboratoires observés, après élimination des participants aberrants, lors de cet essai sont compris entre 2% (B(j)F) et 18% (PY) (tableau 12). Les CV_R observés sont plus faibles que ceux observés pour l'ET 1. Ceci est normal compte tenu de la différence des concentrations mesurées (20 fois supérieurs dans le cas du ET 2). Les valeurs de dopage sont bien retrouvées par l'ensemble des participants non aberrants.

L'annexe 3 présente les graphiques de répartition des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque composé. Ces représentations graphiques mettent en évidence les mêmes conclusions que précédemment. La répétabilité moyenne intralaboratoire (CV_r) de l'ensemble des participants pour les 13 HAP est de 3% (minimum 2 et maximum 5 en fonction des HAP). Celle-ci est la même que celle observée sur la solution étalon 1, mais le minimum et le maximum sont plus faibles, ce qui est logique s'agissant du même type d'essai et sachant que la solution ET 2 est plus concentrée que la précédente.

Seulement le laboratoire 2 présente une dispersion 3 fois plus importante que la répétabilité moyenne (c'est à dire, une **dispersion sur la répétabilité (CV_r) > 9%** pour au moins cinq HAP).

- **laboratoire 2** (CV_r compris entre 15% et 39%)

Le tableau 20 (Z-scores pour l'étalon ET 2), montre que si on ne tient pas compte du laboratoire 7 (éliminé par l'expert INERIS pour tous les HAP) les Z-scores obtenus par l'ensemble des laboratoires sont meilleurs que ceux obtenus dans la matrice « ET 1 ». Seulement les laboratoires 2 et 8 présente à nouveau un problème (Z-scores > 3) pour deux ou plus de HAP. Pour le laboratoire 8 ce phénomène est à nouveau constaté pour les HAP les plus légers.

Ce problème est également observé pour le laboratoire 3 sur au moins 5 HAP, alors que ceci n'avait pas été aussi marqué pour le matériau d'essai ET1. Rappelons que l'augmentation du coefficient de la reproductibilité CV_R entraîne, de ce fait, un nombre plus faible de Z-score >2 (cf.1.4.3), et le CV_R dans le cas de l'étalon 1 était plus élevé que pour l'étalon 2.

3.2.3 Matériau d'essai « extrait »

Comme pour les autres matériaux d'essai (ET 1 et ET 2) la presque totalité des laboratoires ont rendu des résultats pour tous les HAP, à l'exception du B(j)F (tableau 6).

Les résultats mettent en évidence la plus forte dispersion des résultats observée jusqu'à présent ($19\% < CV_R < 118\%$). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants (élimination par Test de Grubbs et Test de Cochran) est plus important que pour les matériaux d'essai « ET 1 » et « ET 2 ». Il varie entre 1 participant éliminé pour les FL, CHR, B(a)P et IP et 6 participants éliminés pour l'analyse de l'ANT et le DB(ah)A. On note aussi qu'aucun laboratoire n'a pas été éliminé pour la mesure du B(a)P (tableau 13).

Les CV_R interlaboratoires observés, après élimination des participants aberrants lors de cet essai, sont deux fois plus importants pour la moitié des composés et peuvent arriver jusqu'à 5 fois dans le cas du PHE par rapport aux CV_R interlaboratoires observés pour le matériau d'essai « ET 1 » (le cas du B(j)F est à examiner à part compte tenu du fait que seulement 2 laboratoires ont rendu des résultats). Ils sont compris entre 19% (PY) et 64% (PHE) (tableau 13). Les CV_R des composés les plus volatils [PHE (CV_R : 64%) et ANT (CV_R : 51%)] sont les plus importants. Cette dispersion peut être en partie expliquée parce que ces deux composés qui normalement se trouvent en phase gazeuse dans l'air ambiant, ont été prélevés avec un filtre et se trouvent donc à des concentrations très faibles (du même ordre de grandeur, voire inférieures aux concentrations de l'ET 1).

L'annexe 4 présente les graphiques de répartition des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque composé. Il met en évidence les mêmes conclusions que pour les autres matrices testées.

La répétabilité intralaboratoire moyenne de l'ensemble des participants pour les 13 HAP est de 5% (minimum 2% et maximum 10% en fonction du HAP). Elle est plus élevée que celle obtenue pour les matériaux d'essai ET 1 et ET2 ce qui est tout à fait logique du fait que la matrice est plus complexe (prélèvement réel).

Certains participants présentent une dispersion 2 ou 3 fois plus importante que la répétabilité intralaboratoire moyenne (c'est à dire ont **une dispersion sur la répétabilité $CV_r > 15\%$ et $> 10\%$** pour au minimum cinq HAP). Le premier laboratoire listé est le laboratoire présentant une dispersion $> 15\%$ pour le plus grand nombre de HAP, et le deuxième présente une dispersion $> 10\%$ pour au moins cinq HAP.

- **laboratoire 2** (CV_r compris entre 17% et 72%),
- **laboratoire 9** (CV_r compris entre 10% et 17%),

Le tableau 21, montre que les Z-scores obtenus par l'ensemble des laboratoires sont corrects. Seulement deux laboratoires se distinguent par des résultats trop éloignés des valeurs de référence, il s'agit des laboratoires 2 et 9. Le laboratoire 9 présente des Z-scores > 3 pour le PHE et le FL, composés les plus volatils, et le laboratoire 2 présente un Z-score > 3 pour le B(a)A. En effet, la dispersion sur la reproductibilité étant élevée, les valeurs de Z-score calculées sont rarement > 3 .

Il faut noter que les concentrations mesurées lors de cet essai se situent entre celles mesurées pour l'ET 1 et l'ET 2 pour tous les composés sauf pour l'ANT et le DB(ah)A, composés pour les quels plus d'un quart des laboratoires a rendu un résultat en dessous de la limite de détection.

3.2.4 Matériau d'essai solide « MAT 1 à 4 »

S'agissant du même matériau d'essai, les quatre prises d'échantillon (MAT 1, MAT 2, MAT 3 et MAT 4) seront traitées ensemble.

Comme pour les autres matériaux d'essai (ET 1, ET 2 et EX) la presque totalité des laboratoires ont rendu des résultats pour tous les HAP, à l'exception du B(j)F (tableaux 7 à 10). Une petite diminution est à noter pour les HAP les plus lourds.

Les résultats bruts (tableaux 7 à 10) mettent en évidence une très forte dispersion des résultats ($34\% < CV_R \text{ interlabo} < 285\%$). Après analyse statistique, le nombre de laboratoires reconnus aberrants est plus important que lors des essais précédents. A noter que le nombre des laboratoires à avoir rendu un résultats en dessous de la limite de détection est également plus important, surtout pour l'ANT et les HAP les plus lourds. Plus de la moitié des participants sont éliminés pour l'ANT, le B(a)P et le DB(ah)A, et environ un quart des participants sont éliminés pour les autres HAP à l'exception du PY pour lequel aucun laboratoire n'a été éliminé (tableaux 14 à 17).

Les CV_R interlaboratoires après élimination des laboratoires aberrants restent très élevés. Ils varient entre 28% (PHE) et 120% (DB(ah)A) (tableaux 14 à 17). Il est intéressant de souligner que les CV_R interlaboratoires les plus importants sont observés pour l'ANT, le B(a)P et le DB(ah)A.

La forte dispersion interlaboratoires observée dans la matrice « MAT » met en évidence, d'une part, une plus grande difficulté à traiter ce type d'essai par rapport aux autres (une extraction suivie d'une évaporation ont du être effectués sur le matériau solide envoyé) et d'autre part, indique que les concentrations mesurées sont plus faibles que celles mesurées lors des essais précédents.

Les annexes 5 à 8, présentent les graphiques de répartition des résultats bruts (moyenne et écart-type S_r) de chaque laboratoire pour chaque composé. Il met en évidence les mêmes conclusions que précédemment. Moins de résultats ont été rendus que lors des essais précédents. La répétabilité intra-laboratoire moyenne de l'ensemble des participants pour les 13 HAP est de 6% (minimum 2% et maximum 14% en fonction du HAP).

Certains laboratoires présentent une dispersion 2 ou 3 fois plus importante que la répétabilité intralaboratoire moyenne (c'est à dire ont une **dispersion sur la répétabilité $CV_r > 12\%$ et $> 18\%$** pour au minimum trois HAP). Ceci varie énormément en fonction des HAP et des différentes prises d'échantillon, MAT 1, MAT 2, MAT 3 et MAT 4, et les plus importants CV_r sont observés pour l'ANT, le B(a)P et le DB(ah)A.

Les deux premier laboratoires listés ci dessous, présentant une dispersion $> 18\%$ pour au moins 3 HAP, et les autres laboratoires présentent une dispersion $> 12\%$.

- **laboratoire 1** (CV_r compris entre 22% et 50%)
- **laboratoire 4** (CV_r compris entre 20% et 55%)
- **laboratoire 2** (CV_r compris entre 12% et 34%)
- **laboratoire 3** (CV_r compris entre 12% et 17%)
- **laboratoire 5** (CV_r compris entre 13% et 28%)

Il est intéressant de remarquer qu'un certain nombre de laboratoires (1, 4 et 5) ne présentant jusqu'alors aucune difficulté sur la dispersion intralaboratoire de leurs résultats, se retrouvent avec une dispersion intralaboratoire importante dans ce type de matrice « MAT ». Compte tenu des HAP pour lesquels les CV_r les plus importants ont été observés, le problème peut être lié aux faibles concentrations pour ces HAP dans la matrice à analyser.

Les mêmes conclusions ressortent de l'étude des tableaux 22 à 25 (Z-scores pour les matériaux d'essai « MAT 1, MAT 2, MAT 3 et MAT 4 »). Les laboratoires 1 et 2 présentent en moyenne des résultats trop éloignés des valeurs de référence (Z-scores >3). Puis, mis à part ces deux laboratoires, d'autres laboratoires présentent occasionnellement des Z-scores >3 surtout pour le B(a)P et le B(a)A.

Toutefois, il est important de rappeler que le Z-score permet à chaque laboratoire d'évaluer la qualité de ses résultats par rapport à l'ensemble des autres laboratoires hors aberrants. De ce fait, le faible nombre de Z-score > 3 ne veut pas pour autant dire que les laboratoires maîtrisent parfaitement la méthode de dosage mise en œuvre. Dans ce cas, en effet la dispersion interlaboratoires est très élevée ($28\% < CV_R < 120\%$) même après avoir éliminé les valeurs aberrantes (tableaux 14 à 17). Dans le cas d'un matériau de référence solide, l'essai est entaché de l'homogénéité de la matrice, de la quantité de matière utilisée, et de la phase de pré traitement introduisant une dispersion sur la reproductibilité supplémentaire. L'augmentation du coefficient de la reproductibilité CV_R entraîne, de ce fait, un nombre plus faible de Z-score >3 (cf.1.4.3).

3.2.4.1 Discussion sur les résultats de l'essai « MAT »

Dans le chapitre 1.4. nous avons précisé que l'INERIS avait fait le choix de retenir comme valeurs de référence des matériaux d'essais les valeurs consensuelles (moyenne et écart-type).

Un matériau de référence avec des valeurs certifiées à néanmoins été utilisé pour la réalisation de l'essais « MAT ». Il s'agit des particules de référence du NIST 2975 (« diesel particulate matter »), valables jusqu'au 31 décembre 2009.

Les valeurs certifiées sont obtenues par le NIST en utilisant différentes méthodes analytiques (2 ou plus), aussi bien au niveau de l'extraction (Soxhlet, fluide supercritique) que de l'analyse (CG/SM et HPLC). Pour leur calculs 100 mg de particules sont utilisées à chaque extraction.

Pour la réalisation de cet essai 200 mg des particules de référence ont été envoyées à chaque laboratoire, ce qui permettait d'effectuer des prises d'environ 50 mg pour chaque essai (MAT 1, MAT 2, MAT 3 et MAT 4). Des résultats différents ont de ce fait été constatés pour chaque prise d'essai (voir tableaux 14 à 17 et 22 à 25). Dans les tableaux 26 sont présentées les moyennes obtenues pour les quatre prises d'essai.

On constate que les CV_R moyens les plus importants sont observés pour l'ANT, le DB(ah)A et le B(a)P. Pour les deux premiers composés les valeurs du NIST ne sont pas des valeurs certifiées mais des valeurs de référence, ce qui peut justifier leur difficulté à être dosés dans la matrice utilisée. Pour le B(a)P les concentrations ambiantes équivalents sont très faibles, 6 fois plus faibles que sur l'étalon ET 1, et un problème d'homogénéité avait été signalé dans le chapitre 2.3.

Tableau 26 : Valeurs statistiques moyennes obtenues pour les trois essais MAT

Composés	Valeur de référence en µg/kg	X moyen de référence en µg/Kg	S moyen de référence en µg/Kg	CVR	Nombre moyen de labos hors aberrants
Phénanthrène	17000 +/- 2800	13838,3	3612,4	26%	9
Anthracène	38 +/- 8	150,3	145,5	97%	6
Fluoranthène	26600 +/- 5100	21923,9	6656,1	30%	8
Pyrène	900 +/- 240	905,4	371,0	41%	12
Benzo(a)Anthracène	317 +/- 66	373,8	298,9	80%	8
Chrysène	4560 +/- 160	3994,0	1904,5	48%	9
Benzo(b)Fluoranthène	11500 +/- 3600	7372,5	4018,6	55%	9
Benzo(j)Fluoranthène	820 +/- 110	611,0	466,0	76%	2
Benzo(k)Fluoranthène	378 +/- 76	415,5	195,3	47%	9
Benzo(a)Pyrène	52,2 +/- 5,3	61,8	61,1	99%	5
Dibenzo(a,h)Anthracène	520 +/- 80	405,1	484,2	120%	7
Benzo(g,h,i)Pérylène	498 +/- 44	229,9	142,7	62%	7
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	1400 +/- 200	511,7	328,0	64%	9

La difficulté rencontrée par certains laboratoires à mesurer ces trois composés peut donc être expliquée par les raisons cités ci dessus.

Si on prend en compte les résultats obtenus par les laboratoires ayant passé les tests statistiques, on observe que les valeurs moyens de référence trouvés pour les autres HAP ne sont pas très éloignés des valeurs du NIST (incertitude comprise) à l'exception de l'ANT, le B(b)F, le B(ghi)P et l'IP. Sachant que les valeurs données par le NIST pour l'ANT, le B(b)F et l'IP ne sont pas certifiés mais seulement des valeurs de référence, et sachant que la prise d'échantillon dans le cas de cette intercomparaison était deux fois inférieure, les résultats obtenus malgré les faibles concentrations sont très encourageants.

Les résultats obtenus pour des composés de faible poids moléculaire (HAP les plus volatils) comme le PHE et le FL, pour lesquels environ 70% des laboratoires ont été retenus, laisse supposer un bon rendement d'extraction pour ces laboratoires, et donc, peu des pertes lors de l'extraction et l'évaporation du solvant. Ceci peut également être appliqué aux autres HAP plus lourds lesquels normalement posent moins de problèmes lors de l'évaporation du solvant.

4. CONCLUSIONS – RECOMMANDATIONS

4.1 METHODES

Nous avons constaté lors de l'exploitation des méthodes d'analyse que la plupart des participants pratiquaient en routine l'étalonnage externe sans prise en compte du rendement d'extraction. Ce mode d'étalonnage mis en œuvre peut expliquer en partie la forte variabilité interlaboratoire des résultats. Il serait judicieux de faire évoluer les normes sur le dosage des HAP afin que peu à peu la pratique de l'étalonnage externe avec prise en compte du rendement d'extraction (ou indication du rendement d'extraction) se mette en place.

Grâce à l'essai réalisé avec des particules de référence NIST, et malgré les faibles concentrations mesurées, nous n'avons pas constaté de problèmes dus aux éventuelles pertes lors de l'extraction ou de l'évaporation des échantillons. Surtout compte tenu du fait que les rendements d'extraction n'étaient pas pris en compte dans le rendu des résultats.

Comme on l'a déjà précisé précédemment, du fait de la diversité des méthodes d'analyse mises en œuvre (différentes modes d'extraction, modes de détection, non prise en compte lors du dosage du rendement d'extraction dans la plupart des rendus des résultats), aucun effet méthode n'a été recherché ni a été mis en évidence quelle que soit la matrice analysée.

4.2 PERFORMANCES DES LABORATOIRES

Afin de mieux comprendre les résultats obtenus, dans le tableau 27 sont présentées les concentrations ambiantes équivalents pour tous les HAP dans chaque matériau d'essai, sur la base d'un prélèvement de 24 heures avec un appareil à bas débit (24 m³ d'air prélevés).

Tableau 27 : Concentrations ambiantes équivalentes pour chaque essai et pour chaque HAP

Composés	ET 1 (ng/m ³)	ET 2 (ng/m ³)	EX (ng/m ³)	MAT (ng/m ³)
Phénanthrène	0,4	8,3	0,5	35,4
Anthracène	0,4	8,3	0,1	0,1
Fluoranthène	0,8	10,0	1,3	55,4
Pyrène	0,4	8,3	1,3	1,9
Benzo(a)Anthracène	0,4	8,3	1,6	0,7
Chrysène	0,4	8,3	2,2	9,5
Benzo(b)Fluoranthène	0,6	9,2	2,2	24,0
Benzo(j)Fluoranthène	0,8	4,2	0,6	1,7
Benzo(k)Fluoranthène	0,4	8,3	1,0	1,4
Benzo(a)Pyrène	0,6	10,8	1,4	0,1
Dibenzo(a,h)Anthracène	0,4	8,3	0,2	1,1
Benzo(g,h,i)Pérylène	0,8	10,0	1,7	1,0
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	0,8	12,5	1,6	2,9

Les concentrations les plus faibles pour tous les HAP étaient celles de l'étalon ET 1, mais dans l'essai MAT les concentrations de l'ANT et le B(a)P étaient beaucoup plus faibles.

Dix laboratoires sur douze n'ont pas rendu de résultat pour le B(j)F, composé qui avait été rajouté à la liste suite aux préconisations de la future directive fille européenne. Les consignes en ce qui concerne l'analyse de ce composé ont évolué dans les dernières versions de la directive et permettent à présent de donner une valeur groupée pour les trois isomères du benzofluoranthène (B(b)F, B(j)F et B(k)F). Ceci veut dire, que son analyse séparée ne sera pas demandé dans le cadre des mesures réglementaires dans l'air ambiant.

Une forte dispersion interlaboratoires des résultats ($9% < CV_R < 40%$) et un pourcentage non négligeable des HAP pressentant des résultats trop éloignés des valeurs de référence ($Z\text{-score} > 3$ pour au moins 4 HAP) ont été mis en évidence pour 3 laboratoires avec la solution reconstituée de concentration connue ET 1. Il en va de même pour la solution ET 2, pour laquelle 4 laboratoires présentent un $Z\text{-score} > 3$ pour au moins un HAP alors que les concentrations étaient plus élevées que dans la solution ET 1, ce qui rendait l'exercice plus simple.

A ce niveau, les exercices ne sont pas entachés de la représentativité du prélèvement, ni des problèmes liés au pré traitement. Au vu de ces résultats, nous concluons à un manque de maîtrise de la méthode d'analyse par les laboratoires en question. Il importe donc d'accorder l'attention voulue à cette première étape. En effet, l'augmentation de la variabilité introduite dans les exercices suivants : EX et MAT, produira un écrasement du phénomène.

Les CV_R interlaboratoires observés pour le matériau d'essai « EX » sont plus élevés que lors des essais réalisés avec les étalons ET 1 et ET 2 ($19% < CV_R < 64%$) et plus importants pour les HAP de faible poids moléculaire (PHE et ANT) et pour l'IP. C'est également pour les HAP les plus volatils que l'on observe le plus grand nombre de $Z\text{-score} > 3$. Si on tient compte des faibles concentrations mesurées (voir tableau 27) on peut noter les bons résultats obtenus pour les HAP les plus lourds, ceux qui seront réglementés dans la future directive fille, mais la forte dispersion interlaboratoires observée indique clairement qu'une action doit être menée dans chaque laboratoire pour valider et optimiser la méthode analytique lors de l'analyse des échantillons réels afin d'obtenir des CV_R au moins du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la matrice « ET 2 ».

Les plus grandes difficultés ont été rencontrées au sein des laboratoires lors de l'analyse du matériau solide « MAT ». Elles sont essentiellement dues aux faibles concentrations mesurées pour certains HAP et à la difficulté plus grande dans le traitement de ce matériau d'essai, qui comprenait les étapes d'extraction et d'évaporation. Ces difficultés se sont traduites d'une part, par un rendu des résultats en dessous des limites de détection et donc l'élimination des test statistiques par l'expert INERIS, et d'autre part, par des valeurs élevées de dispersion interlaboratoires ($26% < CV_R < 120%$). Deux laboratoires sur 12 présentent des $Z\text{-scores}$ importants, pour au moins 3 HAP, et d'autres présentent des $Z\text{-scores} > 3$ pour les HAP présents dans les plus faibles concentrations (ANT, B(a)A et B(a)P).

Les CV_R les plus élevés ont été constatés pour l'ANT, le DB(ah)A et le B(a)P, composés pour lesquels, les concentrations sont soit non certifiées par le NIST soit trop faibles. Pour les autres HAP les CV_R restent plus élevés que ceux obtenus pour le matériau « EX » alors que les concentrations étaient, dans beaucoup de cas, plus élevées.

Le Benzo(a)pyrène

En ce qui concerne les résultats obtenus pour le B(a)P, composé qui sera soumis à des seuils d'évaluation et à une valeur cible dans l'air ambiant, 10 à 11 laboratoires sur 12 ont passé les tests statistiques et ont rendu des résultats acceptables pour les étalons liquides (ET 1 et ET 2) et pour l'extrait (EX). La répétabilité interlaboratoire moyenne (CV_R) est de l'ordre de 8.5 % pour les étalons liquides et de 34 % pour l'extrait, ce qui met en évidence la difficulté de mesurer un échantillon réel par rapport aux étalons. Malgré les bons résultats obtenus pour l'extrait et compte tenu des concentrations mesurées (voir tableau 27), une action devrait être menée dans chaque laboratoire pour optimiser la méthode analytique afin d'obtenir des CV_R du même ordre de grandeur que l'ET 2.

En ce qui concerne le matériau solide (MAT) seulement 5 laboratoires sur 12 ont passé les tests statistiques et 30 % des laboratoires n'ont pas rendu de résultat à cause de leur limite de détection. De ce fait, le CV_R interlaboratoire moyen est supérieur à 100 %. Les résultats obtenus pour cet essai, mettent en évidence une forte dispersion des résultats et une grande difficulté pour les laboratoires à travailler aux limites de détection des méthodes analytiques.

Compte tenu des conditions de prélèvement au cours du programme pilote (préleveurs haut débit) les résultats obtenus dans les autres essais (ET 1, ET 2 et EX) permettent de confirmer la pertinence des résultats rendus par tous les laboratoires participant au programme pilote.

4.3 RECOMMANDATIONS

Pour les laboratoires

Quelques participants montrant des difficultés sur la répétabilité de leurs résultats (CV_r élevé) sont retrouvés régulièrement au cours de l'essai quel que soit le type de matrice. La difficulté ne réside pas dans le type de matrice mais résulte plutôt d'un problème d'optimisation de leur méthode.

Des efforts sur l'optimisation et de la validation des méthodes d'analyse et des méthodes d'extraction doivent être engagés dans les laboratoires afin d'obtenir des résultats plus répétables et plus justes sur ce type de composés.

Les fortes dispersions interlaboratoires observées dans certains cas (non attribuables aux faibles concentrations mesurées ou aux valeurs non certifiées...) indiquent clairement qu'une action doit être menée dans chaque laboratoire pour valider et optimiser la méthode analytique lors de l'analyse des échantillons réels afin d'obtenir des CV_R au moins du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la matrice « EX ».

Pour les AASQA

Cet exercice met en évidence la difficulté pour les laboratoires à travailler à proximité des limites de détection. L'utilisation des appareils à faible débit paraît difficile compte tenu des résultats obtenus et sachant que les concentrations sur lesquelles les laboratoires ont travaillé (voir tableau 27) sont représentatives de celles rencontrées dans les différents sites français (voir rapport LCSQA concernant le programme pilote HAP de décembre 2003).

Les problèmes les plus importants ont été rencontrés pour les composés lourds (composés préconisés dans la future directive fille) à des faibles concentrations.

L'utilisation des appareils de prélèvement à haut débit est préconisée afin d'éviter des problèmes analytiques dus aux limites de détection des laboratoires et/ou à une dispersion trop importante des résultats.

5. LISTE DES ANNEXES

REPERE	DESIGNATION PRECISE	NB PAGES
1	Laboratoires participant à l'essai interlaboratoires	1
2	Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « ET 1 »	13
3	Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « ET 2 »	13
4	Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « EX »	13
5	Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « MAT 1 »	13
6	Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « MAT 2 »	13
7	Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « MAT 3 »	13
8	Courbes de répartition statistique pour le matériau d'essai « MAT 4 »	13

LISTE DE DIFFUSION

Nom	Adresse/Service	Nb
	Dossier maître	1

TOTAL

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE

Travail	Nom	Qualité	Date	Visa
Rédacteur	E. LEOZ-GARZIANDIA			
Responsable d'affaire	E. LEOZ-GARZIANDIA			
Relecteur	M.P. STRUB			
Vérificateur	M.P.STRUB			
Approbateur	M. RAMEL			

 Fin du Complément non destiné au client 